

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-275277

(43)Date of publication of application : 30.09.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 05-116240

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 18.05.1993

(72)Inventor : KAMAUCHI MASA HARU

SOEJIMA HIROSHI

KUBOTA SHUJI

SASAKI KOZO

(30)Priority

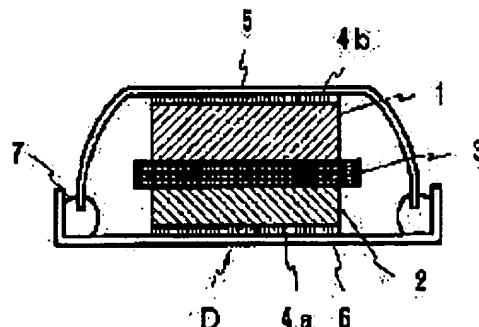
Priority number : 04124594	Priority date : 18.05.1992	Priority country : JP
04223068	21.08.1992	
04258537	28.09.1992	JP
04271943	09.10.1992	
04271944	09.10.1992	JP
04271945	09.10.1992	
04271947	09.10.1992	JP
05 27646	21.01.1993	
		JP
		JP
		JP
		JP

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a lithium secondary battery having high electromotive force, high discharge voltage, a high energy density, and an excellent cycle characteristic by forming a positive electrode body with a positive electrode active material containing lithium, cobalt, and phosphorus at the specific content ratio.

**CONSTITUTION:** A specific material containing cobalt of 0.1mol or above and phosphorus of 0.2mol or above against lithium of 1mol is made amorphous as a positive electrode active material. The average grain size is set to 0.01-20 $\mu$ m, and the BET specific surface area is set to 1-1,000m<sup>2</sup>/g. The positive electrode active material, a binder having the grain size of 0.02-20 $\mu$ m, and a conductivity applying agent are mixed into a mix, and a positive electrode 2 is formed with the mix. The positive electrode 2, a negative electrode 1, and a separator are stored in containers 5, 6, an electrolyte is filled, then the containers 5, 6 are sealed to manufacture a battery. When the phosphorus having a small ion diameter is used for the



positive electrode active material, a high potential and a high energy density can be obtained, uniform and proper voids are formed, the capacity of the positive electrode 2 is increased, and the dispersion of the discharge voltage and the breakage of the positive electrode 2 can be suppressed.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 30.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3441107

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS****[Claim(s)]**

- [Claim 1] The lithium secondary battery which consists of the positive electrode with which it consists of at least one sort chosen from the group which consists of the phosphate of a lithium, the phosphate of lithium cobalt, cobalt oxide, and lithium cobalt oxide, and a lithium, cobalt, and the content of Lynn become considering the matter with which cobalt exceeds 0.1 mols to one mol of lithiums, and Lynn exceeds 0.2 mols as positive active material, a negative electrode, and an electrolyte.
- [Claim 2] The lithium secondary battery with which it consists of mixture with the phosphate of a lithium, the phosphate of lithium cobalt, cobalt oxide, and lithium cobalt oxide, and a lithium, cobalt, and the content of Lynn consist of the positive electrode which becomes to one mol of lithiums considering the matter whose cobalt is 0.2-1.75 mols, and whose Lynn is 0.25-1.8 mols as positive active material, a negative electrode, and an electrolyte.
- [Claim 3] positive active material -- amorphous -- the lithium secondary battery according to claim 1 or 2 which is the thing it comes-izing [ thing ].
- [Claim 4] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 with which positive active material comes to prepare a mean diameter to 0.01-20 micrometers.
- [Claim 5] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 with which positive active material comes to prepare a BET specific surface area to 1-1000m<sup>2</sup> / g.
- [Claim 6] A lithium secondary battery [ equipped with the positive electrode formed by the positive active material of claim 1, and the binder and the conductive grant agent which have positive active material 0.02 to 20 times the particle size of this ] according to claim 1 or 2.
- [Claim 7] A lithium secondary battery [ equipped with the positive electrode which has 25 - 60% of voidage ] according to claim 1 or 2.
- [Claim 8] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 which forms the lithium ion conductivity polymerization film in the electrode surface where a negative electrode consists of a metal lithium or a lithium alloy by the plasma-CVD method.
- [Claim 9] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 whose negative electrode is the thing to which make the front face of a metal lithium electrode come to carry out electrocrystallization of a lithium, the metal which can be alloyed, and the lithium ion.
- [Claim 10] d002 in the hollow-like carbon molecule and X-ray analysis as which a negative electrode is expressed in a molecular formula C<sub>n</sub> (n>=60) Lithium secondary battery according to claim 1 or 2 which is the carbon system electrode which consists of at least one sort chosen from the group which consists of an organic substance baking object and graphite 3.37A or more.
- [Claim 11] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 which is the electrolytic solution which comes to carry out 0.1-10 ml/l addition of at least one sort chosen from the group which an electrolyte becomes from a partial saturation heterocycle-like compound, aromatic hydrocarbon, or cycloparaffine to the lithium system electrode with which a negative electrode consists of a metal lithium or a lithium alloy.
- [Claim 12] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 which is the electrolytic solution with which an electrolyte consists of a sulfolane and/or ethylene carbonate, and a hypoviscosity organic solvent.
- [Claim 13] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 whose electrolyte is a solid electrolyte which made the electrolyte contain in a polymer.
- [Claim 14] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 which is the solid electrolyte which made the porous body in which the average aperture which an electrolyte becomes from the polar unit content polymer over which the bridge was constructed has 50 micrometers or less contain an electrolyte.
- [Claim 15] The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 whose electrolyte is a gel electrolyte which makes

organogel come to contain an electrolyte.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the lithium secondary battery which is excellent in a cycle property while it is equipped with the positive electrode which consists of positive active material of the high energy consistency used suitable for a lithium secondary battery and has a high energy consistency with high electromotive force and high discharge voltage.

[0002]

[Description of the Prior Art] \*\* with the small rate of \*\* self-discharge with large \*\* output density with large \*\* energy density as engine performance generally required of a rechargeable battery -- it is mentioned that there are many counts (cycle life) of repeatable of \*\* charge and discharge with cheap high \*\* energy efficiency etc. In order to develop the rechargeable battery which has such engine performance, many ingredients are examined as a positive-electrode electrode or a negative-electrode electrode. Operating temperature limits of a lithium secondary battery are wide, and its discharge voltage is stable, and it is known as a high energy consistency cell which has many advantages which say that the rate of self-discharge is very small. In order to obtain such a high energy consistency cell, using LiCoO<sub>2</sub> with a high electromotive voltage as positive active material is examined [KMizushima et al., MAT.Res.Bull., and 15,783 (1980) reference].

[0003] furthermore, the above LiCoO<sub>2</sub> [T.Ohzuku et al., ChemistryExpress, and 5,733 (1990) reference] by which transition metals, for example, come out and transpose to nickel, are tried in a part of Co.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the above LiCoO<sub>2</sub> When the quality of system oxide is used as positive active material, discharge capacity is small, and a lithium cell is inferior to a cycle property, and its capacity degradation is remarkable. On the other hand, it is the above LiCoO<sub>2</sub>. Discharge voltage is LiCoO<sub>2</sub>, although discharge capacity becomes large when the quality of an oxide which replaced a part of Co with transition metals is used as positive active material. Since it falls, it is disadvantageous in order to obtain the rechargeable battery of a high energy consistency. Thus, LiCoO<sub>2</sub> Even if it uses the quality of an oxide which replaced the quality of a system oxide, or a part of this Co with transition metals as positive active material, an energy density is low, and since it is inferior to a cycle property, a commercial scene is still inadequate for obtaining the lithium secondary battery of the high energy consistency to demand.

[0005] On the other hand, it has the layer structure as positive active material which improves a cycle property. general formula Ax By Cz Dw O<sub>2</sub> However, A is at least one sort chosen from alkali metal. [ -- B is transition metals and C is at least one sort chosen from the group of aluminum, In, and Sn. D Alkali metal other than (a) A, transition metals other than (b) B, (c) IIa group element, (d) The element [ of the III b group except aluminum, In, Sn, carbon, nitrogen, and oxygen, an IVb group, Vb group, and a VIb group ] of the 2nd - the 6th period, expressing at least one sort chosen from \*\*\*\*, x, and y, z and w express the number of each  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ ,  $0.001 \leq z \leq 0.10$ , and  $0.001 \leq w \leq 0.10$  \*\*s. ] It comes out and the oxide shown is known (refer to JP,63-121258,A). Although the specific oxide used as the above-mentioned positive active material was chosen from the group of aluminum, In, and Sn of the above-mentioned C component, and it is especially said by work of the above-mentioned C component that its cycle nature of a lithium cell improves since at least one sort is contained indispensable, it is still inadequate for satisfying the energy density which a commercial scene requires also with this lithium cell.

[0006] The object of this invention is to offer a lithium secondary battery equipped with the positive electrode which consists of positive active material of the high energy consistency which can solve the problem like the above. Moreover, other objects of this invention are offering the lithium secondary battery which is excellent in a cycle

property while they are equipped with the positive electrode which consists of positive active material of a high energy consistency and have high electromotive force and high discharge voltage.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to obtain the lithium secondary battery of a high energy consistency, a negative-electrode lithium has the lowest potential, and since atomic weight is also high capacity small, it is important how a positive electrode is made into high potential and high capacity. Since the capacity of a positive electrode is inevitably determined by the formula weight of one mol of lithiums, and the compound which reacts, it is important for it to consider as the positive electrode used as high potential. Electrode potential is theoretically determined by free energy and the energy difference of a negative electrode and a positive electrode serves as electromotive force as a cell. However, although the thermodynamic data in simple systems, such as a lithium and zinc, are known, the actual condition is that thermodynamic data used as a positive electrode of a lithium cell, such as oxide and chalcogenide, are not fully known.

[0008] As a result of repeating research in the oxide used for the positive active material of a lithium cell paying attention to the relation between the ionic radius of a cation, and potential in looking for the positive electrode of high potential, this invention person etc. found out that there was an inclination which becomes high potential, so that the cation radius was small. When especially Lynn's being equipped with the physical properties for which it was originally suitable as positive active material among matter with a small ionic radius above all, and the matter which contains this Lynn further were used as positive active material, it found out high potential and that a high energy consistency could be formed for the lithium cell.

[0009] This invention is completed based on the above-mentioned knowledge, the lithium secondary battery of this invention consists of at least one sort chosen from the group which consists of the phosphate of a lithium, the phosphate of lithium cobalt, cobalt oxide, and lithium cobalt oxide, and cobalt exceeds 0.1 mols to one mol of lithiums, and a lithium, cobalt, and the content of Lynn consist of the positive electrode with which Lynn becomes considering the matter exceeding 0.2 mols as positive active material, a negative electrode, and an electrolyte. this invention -- the above-mentioned positive active material -- amorphous -- it is desirable to use the thing which the thing it comes-izing [ thing ], and mean particle diameter are prepared by 0.01-20 micrometers, and 1-1000m<sup>2</sup> / g comes to prepare in a BET specific surface area. moreover, the positive electrode which consists of positive active material which has the above-mentioned specific particle size, and the binder and the conductive grant agent which have positive active material 0.02 to 20 times the particle size of this -- it is desirable for a positive electrode to be formed from a mixture, and to form that positive electrode so that it may have 25 - 60% of voidage.

[0010] Hereafter, this invention is explained more to a detail. This invention is characterized by consisting of at least one sort chosen from the group which consists of the phosphate of a lithium, the phosphate of lithium cobalt, cobalt oxide, and lithium cobalt oxide, and a lithium, cobalt, and the content of Lynn using the matter with which cobalt exceeds 0.1 mols to one mol of lithiums, and Lynn exceeds 0.2 mols as positive active material of a lithium secondary battery. This positive active material mixes salts, such as each simple substance of Li, Co, and P or its oxide, a hydroxide, a carbonate, a nitrate, and an organic-acid salt, or an organic compound so that it may become a lithium, cobalt, and a mole ratio (atomic ratio) predetermined [ above-mentioned ] in Lynn, and it can manufacture it suitably by approaches, such as the conventional ceramic manufacturing method, for example, a solid phase technique, a sintering process, a sol-gel method, a CVD method, PVD, a spraying process, and a thermal decomposition method. In the case of a sintering process if it explains concretely, after \*\*\*\*(ing) the every place quantum of Li<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> (lithium carbonate), 2CoCO<sub>3</sub> and 3Co(OH)<sub>2</sub>, and (basic cobalt carbonate) H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> (85% phosphoric-acid water solution) to a crucible, for example and fully mixing Heat-treatment is performed at 600-1200 degrees C for 3 to 24 hours, and if needed, subsequently to the particle size of a request of the quality of a product it grinds, and is obtained.

[0011] The structure of the quality of a product obtained in the above-mentioned example can be checked by approaches, such as an X-ray diffraction method, an electron ray diffraction method, and electron microscope observation. When the quality of a up Norio product is identified with a powder X-ray diffraction method, specifically, it turns out that the quality of a up Norio product consists of the phosphate of a lithium, the phosphate of lithium cobalt, cobalt oxide, and mixture containing the oxide of lithium cobalt. The coin mold lithium cell which shows each single matter which constitutes the above-mentioned mixture to drawing\_1 by making it into positive active material was produced, and when constant-current charge was performed by 0.5mA for 6 hours and open-circuit voltage (OCV) was measured after the 1-hour pause, the result shown in a table 1 was obtained.

[0012]

[A table 1]

試 料	OCV (V)
Li のリン酸塩	4. 2
Li・Co のリン酸塩	4. 8
Li・Co の酸化物	3. 9
Co の酸化物	4. 1

[0013] It became clear that the phosphate of lithium cobalt showed high open-circuit voltage especially so that clearly from this table 1.

[0014] As phosphate of the above-mentioned lithium, although the salt of a lithium and phosphoric acids, such as a metaphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, orthophosphoric acid, triphosphoric acid, and 4 phosphoric acids, is mentioned, for example, especially a desirable thing is orthophosphoric acid of a lithium. moreover -- as the phosphate of lithium cobalt --  $\text{Li}_2\text{CoPO}_5$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiCo}_0.9\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ , and  $\text{LiCo}_0.5\text{P}_{0.5}\text{O}_2$  etc. -- although mentioned -- especially a desirable thing --  $\text{LiCoPO}_4$  it is . moreover -- as a cobalt oxide --  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}_2$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  etc. -- although mentioned -- especially a desirable thing --  $\text{Co}_3\text{O}_4$  it is . moreover -- as a lithium cobalt oxide --  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_6\text{CoO}_4$ ,  $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ , and  $\text{Li}_{0.63}\text{CoO}_2$  etc. -- although mentioned -- especially a desirable thing --  $\text{LiCoO}_2$  it is .

[0015] In the lithium secondary battery of this invention, the phosphate of the above-mentioned lithium, the phosphate of lithium cobalt, Consist of at least one sort chosen from the group which consists of cobalt oxide and oxide of lithium cobalt, and although a lithium, cobalt, and the content of Lynn use the matter with which cobalt exceeds 0.1 mols to one mol of lithiums, and Lynn exceeds 0.2 mols as positive active material As long as it is filling the above-mentioned mole ratio, you may be independent or two or more sorts of mixture. for example, the phosphate of lithium cobalt -- being independent -- moreover, for example, cobalt oxide and two sorts of mixture of a lithium which combines phosphate or the phosphate of lithium cobalt -- All four sorts of mixture can be used for three sorts of mixture and the pan which are combined with a cobalt oxide and two sorts of other matter. Among these, if three or more sorts of mixture is used, since a lithium secondary battery will be made more into high electromotive force, it is desirable, and especially the mixture that contains three sorts of the phosphate of cobalt oxide and a lithium and the phosphate of lithium cobalt at least is desirable. In addition, in this invention, salts, such as each simple substance of transition metals, such as nickel, Fe, Mn, Cr, and V, or its oxide, a hydroxide, a carbonate, a nitrate, and an organic-acid salt, or an organic compound may be added in manufacture of the above-mentioned positive active material. In this case, the matter which some cobalt of the above-mentioned cobalt inclusion permuted by the above-mentioned transition metals generates.

[0016] In this invention, in the case of manufacture of the above-mentioned positive active material, it is important the amount in which cobalt exceeds 0.1 mols to one mol of lithiums, the amount in which Lynn exceeds 0.2 mols, and to use each raw material of the specified quantity so that cobalt may become 0.2-0.75 mols and Lynn may become 0.25-1.8 mols to one mol of lithiums preferably. By this, the phosphate of a lithium and/or the phosphate of lithium cobalt come to generate. In addition, if the number of mols of Lynn is 0.2 mols or less, the above-mentioned phosphate will not fully generate and 1.8 mols will be exceeded, since the amount of lithiums decreases relatively, and the above-mentioned phosphate does not fully generate but discharge voltage falls, it is not desirable. Moreover, capacity becomes small and is not desirable, if the number of mols of cobalt is 0.1 mols or less, charge will become impossible and 0.75 mols will be exceeded.

[0017] the positive electrode with which the lithium secondary battery of this invention consists of the above-mentioned positive active material, a conductive grant agent, and a binder at least -- the positive electrode formed from a mixture is used. As a conductive grant agent, the ingredient with which both 6 polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, and propylene fluoride, polyethylene, etc. are conventionally used for acetylene black, KETCHIEN black, etc. as a binder again can be used.

[0018] the above-mentioned positive electrode -- the blending ratio of coal of each component in a mixture -- a conductive grant agent -- 5 - 15 weight section -- 7 - 12 weight section and a binder consist of the 0.5 - 15 weight section and a total of 100 weight sections which use 2 - 10 weight section and the remainder as the above-mentioned

positive active material preferably preferably, it fully mixes with a ball mill, a mortar, etc., and this mixture is prepared. the above-mentioned positive electrode -- in a mixture, if the loadings of a conductive grant agent or a binder are less than the above-mentioned minimum range, the conductivity of a positive electrode or reinforcement becomes imperfection and is not desirable. On the other hand, if the loadings of a conductive grant agent or a binder cross the above-mentioned upper limit range, since the relative amount of positive active material decreases, positive-electrode capacity falls and the energy density of a lithium cell decreases, it is not desirable.

[0019] the positive electrode with which the positive electrode was mixed by the above-mentioned homogeneity -- the configuration of arbitration, such as the shape of the shape of a sheet and film and disc-like, and magnitude fabricate a mixture by well-known approaches, such as compression molding and roll forming.

[0020] production of the above-mentioned positive electrode -- setting -- the above-mentioned positive active material -- a ball mill etc. -- grinding -- the mean particle diameter of 0.01-20 micrometers -- desirable -- 0.1-5 micrometers, and 1000-1m<sup>2</sup> of BET specific surface areas / g -- when it grinds so that it may be preferably set to 500-5m<sup>2</sup> / g, dispersibility with a conductive grant agent or a binder improves, and positive-electrode capacity improves [ come ] and is desirable. In addition, each particle size of the above-mentioned conductive grant agent and a binder shows the diameter of an aggregated particle (diameter of condensation).

[0021] Moreover, in the above-mentioned positive-electrode production, if an irregular big opening is generated in a positive electrode, the problem to which it is easy to produce a crack and the deficit section at the time of shaping of a positive electrode, and capacity becomes small will arise. In this invention, in order to control generating of the above-mentioned problem, the thing of the above-mentioned quality of a multiple oxide which an irregular big opening will produce in a positive electrode if it is prepared and used 0.1 to 5 times preferably can control the particle size of an electrical conducting material and a binder 0.02 to 20 times, and a moderate opening is formed. Therefore, since the capacity of a positive electrode comes to improve, and generating of a crack or the deficit section is controlled by this positive electrode and the moldability of a positive electrode comes to improve, it is desirable.

[0022] The voidage of the above-mentioned positive electrode can be formed in desired voidage by controlling the burning temperature and firing time at the time of positive-electrode production. Since the amount of Li ion which it will incorporate to it per unit volume of a positive electrode if voidage forms 40 - 55% of uniform opening in a positive electrode preferably 25 to 60% can be made [ many ] and a lithium secondary battery can be further miniaturized as possible in high-capacity-izing, it is desirable. Thus, by forming a proper opening in a positive electrode, the surface area of a positive electrode can be increased and-izing of the positive electrode can be carried out [ high capacity ]. Therefore, it becomes possible to form a lithium cell into a high energy consistency, without making a positive electrode enlarge.

[0023] Moreover, if a positive electrode is produced in this invention by using as positive active material the above-mentioned oxide which amorphous(amorphous )-comes to turn, since the insertion point of a lithium ion becomes irregular and it comes to be able to make [ many ] the amount of insertion of a lithium ion, it is desirable. Usually, thermodynamically, the site which can intercalate a lithium ion in the structure of positive active material became a regular array, and the lithium insertion point was decided by the stable crystalline substance. However, if the oxide made amorphous as positive active material is used, the amount of lithium ions which the insertion point of a lithium ion becomes irregular and can be inserted can be made to increase. Since the site which can insert a lithium ion in a positive electrode increases, a positive electrode is high-capacity-ized. Therefore, it becomes possible to form a lithium cell into a high energy consistency.

[0024] This amorphous-ization is made by the approach of quenching after liquefying the approach and oxide which perform sputtering by using the above-mentioned oxide as a powder target, the approach (mechanical alloy) of pulverizing mechanically, etc. In order to use a high-melting oxide in this invention, operation of the sputtering method is desirable. That the oxide was made amorphous analyzes by X-ray diffraction and it can be checked by a sharp peak not being observed.

[0025] The lithium cell of this invention consists of an above-mentioned positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte. As a negative electrode, lithium content compounds, such as poly para-phenylene which made a lithium alloy or lithium ions, such as a metal lithium, Li-aluminum, Li-aluminum-Mg, and Li-C, dope, polyacetylene, the poly thiophene, and the poly acene, the carbon system ingredient which made the lithium ion dope can be used.

[0026] As described above, when a lithium system electrode is used as a negative electrode in a lithium secondary battery, since a lithium metal electrode is activity, by the repeat of charge and discharge, it is easy to generate a dendrite and a cycle life falls. Then, it is desirable to use the negative electrode which performs processing which can control generating of a dendrite in this invention to the negative electrode which can be equivalent to the above-mentioned positive electrode, or can inhibit generating of a dendrite.



[0027] In this invention, when using the above-mentioned lithium system electrode as a negative electrode, and the polymerization film of lithium ion conductivity formed in the front face of this lithium system electrode by the plasma-CVD method is formed, generating of a dendrite can be controlled and it is desirable. Although what forms a polysiloxane by polymerizations, such as octamethylcyclotetrasiloxane, hexa methyl disiloxane, hexa methyl cyclosiloxane, and an ethyl silicate, is mentioned that to show lithium ion conductivity and what is necessary is just a metal lithium and the ingredient which cannot react easily as a formation ingredient of the above-mentioned polymerization film, it is not limited to this.

[0028] Moreover, when it is the lithium system electrode which carried out electrocrystallization of a lithium, the metal which can be alloyed, and the lithium ion on the metal lithium in this invention, generating of a dendrite can be controlled and it is desirable. As the lithium used for the above-mentioned electrocrystallization, and a metal which can be alloyed, particle-like boron, aluminum, silver, zinc, tin, etc. are mentioned, and about 0.01-10 micrometers 100 micrometers or less are preferably suitable for the particle size. The above-mentioned electrocrystallization is made by connecting other proper electrodes to a positive electrode by using the metal lithium for electrode formation as a negative electrode, and impressing an electrical potential difference among two poles into the electrolytic solution which carried out addition distribution of the arbitrary dose of the above-mentioned metal particle. Although the variance of the particle of the above-mentioned metal is determined suitably, 50 - 300 atom extent is usually preferably suitable for it five to 500 atom per lithium ion 100 atom. Of the above-mentioned electrocrystallization, the electrocrystallization layer in which the lithium ion and the metal particle were intermingled is formed on a metal lithium. Although the thickness of this electrocrystallization layer can be adjusted to desired thickness by changing applied voltage, electrolysis time amount, etc., in this invention, 0.1-300-micrometer about 5-50 micrometers are usually preferably suitable for it.

[0029] Moreover, in this invention, the specific carbon system negative-electrode material which changes to a lithium system electrode and is shown below as the above-mentioned negative electrode can be used. When this carbon system negative-electrode material is used, without reducing the energy density in a rechargeable battery, a dendrite can be inhibited and it is desirable. As this carbon system negative-electrode electrode material, it is d002 in the hollow-like carbon molecule and X-ray analysis which are expressed with a molecular formula  $C_n$  ( $n \geq 60$ ). An organic substance baking object or graphite 3.37A or more is mentioned.

[0030] As shown in drawing 2, the above-mentioned hollow-like carbon molecule has the structure which the carbon atom comrade joined together and formed the closed system, and, generally is called fullerene. In this drawing, (a) shows the fullerene of  $C_{60}$  and (b) shows the structure of the fullerene of  $C_{70}$ . Although all can be used if it is the hollow-like carbon molecule which has the structure which it was satisfied with this invention of the molecular formula  $C_n$  ( $n \geq 60$ ), and the carbon atom comrade joined together, and formed the closed system, that in which the carbon number shown especially by drawing 2 has 60 and 70 can use it suitably. Moreover, in this invention, it can also be used as the above-mentioned hollow-like carbon molecule combining two or more sorts of things from which a carbon atomic number differs.

[0031] Moreover, said organic substance baking object is acquired by the pyrolysis of various organic compounds, or baking carbonization, and, specifically, are a vapor growth carbon fiber, a pitch system carbonaceous ingredient, etc. The above-mentioned vapor growth carbon fiber is obtained by carrying out the gaseous-phase pyrolysis of the carbon compounds, such as benzene, methane, and a carbon monoxide, under existence of a transition metal catalyst etc. Although you may use as fibrous as it is, this vapor growth carbon fiber may be ground and may be used as the shape of a powder. Moreover, the pitch obtained as the above-mentioned pitch system carbonaceous ingredient by the pyrolysis of organic low molecular weight compounds, such as petroleum, such as a petroleum pitch, an asphalt pitch, a coal-tar pitch, a crude-oil-cracking pitch, and a petroleum sludge pitch, a pitch obtained by the carbonaceous pyrolysis, a pitch obtained by the pyrolysis of a giant-molecule polymer, and tetra-benzo phenazine, is mentioned. Moreover, as the above-mentioned graphite, the thing of well-known nature or composition can be used. d002 [ in / among the above-mentioned organic substance baking objects / at this invention / X-ray analysis ] A thing or graphite 3.37A or more is used.

[0032] The above-mentioned carbon negative-electrode material is prepared by suitable particle size, and is fabricated and used for the configuration of arbitration, and magnitude by grinding etc. by suitable approaches, such as compression molding and roll forming, after mixing with a binder.

[0033] It is required to dissolve in an organic non-aqueous solvent and to show sufficient ion conductivity as the above-mentioned electrolyte, it has Li ion at least, and the electrolyte salt combined with this and the anion from which itself does not start electrode reaction at the time of charge or discharge is used. as the anion which fulfills this condition --  $ClO_4^-$  A Broensted acid anion [ like ],  $BF_4^-$ , and  $PF_6^-$  etc. -- Lewis acid anion and  $CF_3SO_3^-$  An organic-acid anion

[ like ] etc. is mentioned. The electrolytic solution dissolves one sort of the above-mentioned electrolyte, or two sorts or more in organic solvents, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane, N.N-dimethylformamide, a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, 2-methyl tetrahydrofuran, diethylether, and such mixture, and is usually prepared and used for the concentration of 0.1-3 mols/l. [0034] In the lithium secondary battery of this invention, when a lithium system electrode is used as a negative electrode and a partial saturation heterocycle-like compound, aromatic hydrocarbon, or cycloparaffine is added to the above-mentioned electrolytic solution, it controls that a dendrite occurs in this lithium system negative-electrode electrode now and is desirable. As the above-mentioned partial saturation heterocycle-like compound, a thiophene, a pyrrole, a furan, etc. are mentioned, for example. Moreover, as aromatic hydrocarbon, benzene, naphthalene, etc. are mentioned, for example. Moreover, as cycloparaffine, a cyclohexane etc. is mentioned, for example. One sort or two sorts or more can be used for this additive, and 0.1 - 10 ml/l is suitable for the addition based on the concentration which can set the electrolytic solution. It is not effective in dendrite control in the above-mentioned addition being less than 0.1 ml/l, and if l. is exceeded in 10ml /, the charge-and-discharge effectiveness falls and is not desirable.

[0035] Moreover, the lithium secondary battery of this invention is high electromotive force, and since it charges by high tension, it is desirable [ a lithium secondary battery ] to use the electrolytic solution which cannot be easily disassembled by this high-tension charge, either. As such the electrolytic solution, what combined a sulfolane and/or ethylene carbonate, and a hypoviscosity organic solvent is suitable. It is about 10cps, and in the ordinary temperature in which ethylene carbonate has a high dielectric constant (about 90) and a superresolution electrical potential difference (more than 6V), the viscosity in which the above-mentioned sulfolane has a high dielectric constant (about 44) and a superresolution electrical potential difference (6V) is a solid thing, and makes it large at a potential window to lithium plus-side, respectively. As for the organic solvent of hypoviscosity, viscosity is desirable, dilutes a sulfolane and ethylene carbonate, and, in the viscosity of the electrolytic solution, a thing 1cps or less raises [ viscosity ] lowering and conductivity. As an organic solvent of this hypoviscosity, methyl formate, methyl acetate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, N.N-dimethylformamide, a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, 2-methyl tetrahydrofuran, diethylether, etc. are mentioned, for example, and the dimethyl carbonate which is excellent in especially ionic conduction nature, diethyl carbonate, etc. are used suitably.

[0036] the blending ratio of coal of the sulfolane of the above-mentioned mixed solvent, and/or the organic solvent of ethylene carbonate and hypoviscosity -- sulfolane and/or 20 to ethylene carbonate 80 capacity %, and 80 to organic solvent 20 capacity [ of hypoviscosity ] % -- organic solvent 60-30 capacity % combination of sulfolane and/or 40 to ethylene carbonate 70 capacity % and hypoviscosity is done preferably. In this case, it is not desirable in order for electrolytic decomposition voltage not to become it high enough that the loadings of a sulfolane and/or ethylene carbonate are under 20 capacity % and for a dielectric constant not to improve, either. Moreover, if the loadings of a sulfolane and/or ethylene carbonate exceed 80 capacity %, since electrolytic viscosity is high and ionic conduction nature falls, it is not desirable.

[0037] If the above-mentioned mixed organic solvent is used, it will enable it to be controlled, to be able to charge a lithium cell now by high tension, to stabilize that an electrolyte decomposes many times and to repeat charge and discharge moreover, also with high tension. In addition, the lithium salt concentration in the electrolytic solution is usually prepared [ l. ] in 0.1-3 mols /, although suitably determined according to a gestalt, engine performance, etc. of a cell.

[0038] In production of a lithium cell, it is used with the gestalt of the solid electrolyte which uses the above-mentioned electrolytic solution as it is, or carries out impregnation, for example to a proper polymer or a porosity base material, or the gestalt of the gel electrolyte which carries out impregnation to the gel matter, and the activity gestalt is arbitrary.

[0039] In the case of the solid electrolyte which makes a polymer film come to contain an electrolyte, as a polymer, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyphosphazene, the poly aziridine, a polyethylene sulfide, etc. are further mentioned for these derivatives, mixture, complex, etc. A solid electrolyte is produced by mixing the above-mentioned electrolyte to the above-mentioned polymer, and fabricating a film by the stock-in-trade. At this time, it considers as the porous body which fabricated the above-mentioned polymer film to porosity, and may be made to carry out impregnation of the above-mentioned electrolytic solution to this.

[0040] Moreover, as for this porosity base material, it is desirable for the average aperture which consists of a polar unit content polymer over which the bridge was constructed to make 50 micrometers or less the porous body which has 0.01-10 micrometers preferably. After formation of this porous body carries out bridge formation processing of the compound polymer containing a polar unit content polymer and a nonpolar polymer under existence of a cross linking agent, it is made by removing a nonpolar polymer. A solid electrolyte makes this porous body contain the electrolytic solution, and is obtained.

[0041] As the above-mentioned polar unit content polymer, the polymer which has polar units, such as a ether group and hydroxyl, is used. Although there is especially no definition about the class, generally polyethylene oxide, polypropylene oxide, an ethylene oxide propylene oxide copolymer, polyvinyl alcohol, a vinyl alcohol alkylene oxide copolymer, etc. are mentioned. 85% or more extent is preferably suitable for whenever [ in polyvinyl alcohol and a vinyl alcohol alkylene oxide copolymer / saponification ] 70% or more. although molecular weight of the polar unit content polymer to be used is not limited especially since it is used as a bridge formation object -- the point of the preparation nature of a compound polymer -- general -- 5 million or less -- desirable -- 01000- about 1 million are suitable.

[0042] As a nonpolar polymer, it does not dissolve with a polar unit content polymer, or a scarce thing is used for compatibility. Generally polyisoprene rubber, polybutadiene, a hydrocarbon system polymer, an aromatic series polymer that does not have a polar unit like polystyrene, etc. are used. although especially the molecular weight of this nonpolar polymer is not limited -- points, such as the preparation nature of a compound polymer, and clearance nature, - general -- 5 million or less -- desirable -- 01000- about 1 million are suitable.

[0043] A compound polymer can be prepared in a proper form so that formation of the porous body by alternative clearance of a nonpolar polymer may be possible. Functional groups, such as a carboxyl group and an amino group, are introduced into the approach of kneading a polar unit content polymer and a nonpolar polymer through a roll etc. as the example, the approach of carrying out stirring mixing through a solvent, and a polymer end, and the method of making a polar unit content polymer and a nonpolar polymer meet through the functional group of a molecule end if needed by a metal system chelating agent like a copper chloride etc., especially the block-copolymer-ized approach by meeting of macro monomers, etc. are mentioned. The block-copolymer-ized approach is more desirable than the point of the plasticity of a precise porous body.

[0044] The content rate of the polar unit content polymer and nonpolar polymer in a compound polymer is suitably determined by the voidage in the porosity electrolyte base for the purpose of formation etc. general -- per [ 10 ] polar unit content polymer 100 weight section - the 1000 weight sections -- desirable -- the 20 - 500 weight section -- it considers as the content rate of the nonpolar polymer of the 30 - 200 weight section preferably especially.

[0045] The prepared compound polymer removes a nonpolar polymer, after carrying out bridge formation processing of the polar unit content polymer under existence of a cross linking agent next. Thereby, the porosity electrolyte base is obtained. Therefore, a compound polymer can be suitably fabricated according to the gestalt of the porosity electrolyte base made into the object, and the above-mentioned bridge formation processing can be presented with it. Although the shaping gestalt is arbitrary, it considers as gestalten, such as fiber for generally obtaining a film thru/or a sheet, or a nonwoven fabric. Although the thickness can be suitably determined when considering as the gestalt of a film thru/or a sheet incidentally, about 10-1mm is usually preferably suitable 5mm or less.

[0046] Although the cross linking agent for carrying out bridge formation processing of the polar unit content polymer in a compound polymer may be added in the proper phase the time of preparation of for example, a compound polymer, and after preparation, the cross linking agent to be used has the desirable thing over which a nonpolar polymer is not made to construct a bridge as much as possible than the point of consecutive clearance processing. Organic peroxide like JIKUMIRU peroxide etc. is mentioned as an example of a desirable cross linking agent. Although the amount of the cross linking agent used has per polar unit content polymer 100 weight section and common 0.1 - 20 weight section, it is not limited to this.

[0047] Clearance processing of the nonpolar polymer in the compound polymer after bridge formation processing can be performed by the approach that the extract approach by the solvent which can solve the meeting in the case of meeting through the ozonolysis approach in the case of having the extract approach by the solvent and a double bond and an end functional group etc. is proper.

[0048] A solid electrolyte makes the porosity electrolyte base which consists of a polar unit content polymer by which bridge formation processing was carried out contain an electrolyte. \*\*\*\*\* which for example, the porosity electrolyte base is made to carry out impregnation of an electrolytic solution, especially an electrolytic organic solvent solution, and carries out desiccation processing can perform processing for making an electrolyte contain.

[0049] Moreover, the base material which serves as a separator like a glass filter as the above-mentioned porosity base material is mentioned, you make it sunk in or filled up with the electrolytic solution into this porosity, and it is used as a solid electrolyte.

[0050] Moreover, in this invention, it can consider as the gel electrolyte which makes the gel matter come to contain the electrolytic solution as an electrolyte. In this case, as gel matter, the organogel of polyvinyl alcohol and the organogel which consists of a constituent of polyvinyl alcohol and polyethylene oxide or/and a copolymer of vinyl alcohol and ethylene oxide are used.

[0051] As polyvinyl alcohol used for formation of organogel, it is 1000-3000 above all, and 500-5000 (weight-average-molecular-weight 22,000- 220,000), and the thing whenever [ saponification / whose ] is 85 - 99% above all 80% or more are preferably used for polymerization degree. If polymerization degree is too low, crystallinity will be high and it will be hard to gel it, and if too high, homogeneous organogel will be hard to be formed by buildup of solution viscosity. Moreover, at less than 80%, whenever [ saponification ] is lacking in coherent and it is hard to gel it to it by the steric hindrance by acetic-acid residue. The concentration of the polyvinyl alcohol in the solution for gelation has 10 - 20 desirable % of the weight above all 30 or less % of the weight.

[0052] As polyethylene oxide, there is especially no definition and, generally the thing of 10,000-1 million is used for weight average molecular weight above all about 2 million or less. the operating rate of polyethylene oxide -- proper -- you may determine -- general -- per polyvinyl alcohol 100 weight section and the 1 - 3000 weight section -- above all -- the 10 - 1000 weight section -- it is the 30 - 300 weight section especially. In this invention, organogel practically sufficient also as a mixed polymer from which the weight average molecular weight as the whole is set to about 500,000 can be obtained.

[0053] As a vinyl alcohol ethylene oxide copolymer, weight average molecular weight is 20,000-500,000, and 15% or less of thing has the content of the vinyl acetate unit in a copolymer more desirable than the point of gelation above all 20% or less. the content rate of a vinyl alcohol unit (a vinyl acetate unit is included) -- per [ 1-3000 ] ethylene oxide unit 100 -- above all -- 10-1000 -- especially 30-300 are common. In this invention, as well as the case of the aforementioned mixed polymer when weight average molecular weight is about 500,000, practically sufficient organogel can be obtained. The gestalt of a vinyl alcohol ethylene oxide copolymer may be arbitrary, may be a random copolymer, and may be a block copolymer.

[0054] When using together polyvinyl alcohol, polyethylene oxide, and a vinyl alcohol ethylene oxide copolymer, it is desirable to consider as the presentation rate according to the mixed polymer described above based on the vinyl alcohol unit (a vinyl acetate unit is included) and the ethylene oxide unit. In addition, a vinyl alcohol ethylene oxide copolymer tends to obtain homogeneous organogel, and it can be used for it especially more preferably than the point between the molecules through the long chain by the amount of macromolecules of twining and coming out and being easy to obtain tough organogel.

[0055] Formation of organogel can process freezing and fusion, freezing and desiccation, quenching, etc. in the water solution of a polymer (it is the same polyvinyl alcohol independence, polyvinyl alcohol, the mixed polymer of polyethylene oxide or/and a vinyl alcohol ethylene oxide copolymer, and the following), can obtain water gel, and can be performed by drying it, being immersed in an organic solvent and permuting water and an organic solvent. On the occasion of production of the conductor of the metal ion which is hard to be returned rather than a hydrogen ion, by water gel, since priority is given to electrolysis of water, the permutation to the organogel of water gel is because it does not function as an electrolyte.

[0056] Moreover, organogel can be formed also by the approach of making dissolve a polymer in the strong polar organic solvent like dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone, and leaving it. In this case, there is an advantage which can carry out direct formation of the organogel. However, it can also permute by other organic solvents, such as propylene carbonate, for the purpose of improvement in ionic conductivity etc. Since the organogel by said approach does not contain an unreacted cross linking agent compared with what is depended on the optical exposure which used the cross linking agent, or heating, it has the advantage which is excellent in endurance thru/or electric-proof degradation nature, etc.

[0057] In the above-mentioned approach, it is desirable to consider as 10 - 20% of the weight of polymer concentration above all 30 or less % of the weight. On the other hand, gelation can be promoted by adding a poorly soluble metal hydroxide to an alkali-metal salt, a transition-metals salt, or/and this organic solvent in the water solution or organic solvent solution of a polymer, and the manufacture effectiveness of water gel or organogel can be gathered. Moreover, gelation can be promoted also with the method which adds the metal salt of the other type which generates a poorly soluble metal hydroxide in the solution concerned, and is immersed into alkali solutions, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide. In the case of the latter, the gelation object of a request gestalt can be formed by putting metal salt addition liquid into an opening container, and being immersed into an alkali solution.

[0058] Halogenides, such as a chloride of the metal which incidentally generates the poorly soluble metal hydroxide like a poorly soluble metal hydroxide, iron, copper, chromium, calcium, and magnesium as an example of the aforementioned gelation accelerator to the organic solvent like sodium, a potassium, the halogenide of the alkali metal like a lithium and a hydroxide, iron, copper, nickel, chromium, titanium, molybdenum, the halogenide of the transition metals like a tungsten and a hydroxide, an iron hydroxide, copper hydroxide, chromium hydroxide, a calcium hydroxide, and a magnesium hydroxide, etc. raised

[0059] The amount of the gelation accelerator used has the 5 - 150 weight section, especially the common 20 - 100 weight section above all below the 200 weight sections per polymer 100 weight section. In addition, when the salt which consists of transition metals as a gelation accelerator is used, there is an advantage in which the tough nature of the organogel obtained also raises and it deals.

[0060] Therefore, the part which the amount of electrolytic [ used ] will be suitably determined by the existence of concomitant use of other gelation accelerators, remains as an electrolyte in the gel of a polymer in addition to the part which functions as the above-mentioned gelation accelerator, and contributes to ionic conduction is added. When lithium salt is incidentally used as an electrolyte which serves as a gelation accelerator, the property as an ion conductor is demonstrated to the hydroxyl which a polymer has by the activity of the lithium salt of 1/20 times or more (atomic ratio).

[0061] The amount of electrolytes (ionic conduction amount contributed) which a gel electrolyte is made to contain in this invention is suitably determined according to the ionic conductivity made into the object, and, generally let it above all be 5 - 50 weight section below the 100 weight sections per the 100 weight section based on a polymer.

[0062] In case a gel electrolyte forms the water gel or organogel of polyvinyl alcohol by the approach of making the organic solvent containing an electrolyte in case the water gel of polyvinyl alcohol is permuted by organogel, the approach the organic solvent containing an electrolyte permutes the organic solvent in organogel, or the above-mentioned approach, it is prepared by the approach of blending an electrolyte with the polyvinyl alcohol solution etc. In the above-mentioned case, a gel electrolyte is obtained with formation of the water gel of polyvinyl alcohol, or organogel. In addition, in the case of water gel, while the electrolyte had been made to hold by permutation actuation of a solvent, it can consider as organogel.

[0063] In addition, when the electrolyte added in said approach functions also as a gelation accelerator like lithium salt, since the part does not contribute to ionic conduction, the thing to which an electrolytic lithium ion can contribute to desired ionic conduction into the water gel of Pori obtained or organogel and which is adjusted so that amount existence may be recognized is desirable [ a part ].

[0064] In this invention, although the above-mentioned solid electrolyte or a gel electrolyte can be formed in the gestalt of arbitration, it is usually made into the gestalt of a film, a sheet, etc. In this case, although that thickness is determined suitably, about 1-100 micrometers 500 micrometers or less are usually preferably suitable. In addition, as for the above-mentioned gel electrolyte, it is desirable to prepare so that a superfluous organic solvent may be removed, and it may ooze by approaches, such as reduced pressure drying of several hours, on the occasion of practical use if needed, for example, \*\* may not arise.

[0065] According to the above-mentioned gel electrolyte, the organogel which uses polyvinyl alcohol or vinyl alcohol, and ethylene oxide as a component shows a rubber-like property, and can form easily practically enough films which it pulls, and has mechanical strengths, such as bending and a twist, and thin film formation is also easy, are flexible, and are excellent in deformans, and a sheet. Moreover, having that the crystallinity of polyvinyl alcohol falls rather than a solid state, the solubility of the outstanding lithium ion according to a vinyl alcohol component further, and the conductivity of the outstanding lithium ion through the active segmental motion by the ethylene oxide component, and since it is the gel state, and crystallinity falls according to concomitant use of both the above-mentioned components further and amorphous nature improves, if this gel electrolyte is used, good adhesion with an electrode can be shown and whenever [ ionic conduction ] can be raised.

[0066] In this invention, an assembly lithium secondary battery is produced in the configuration which shows the above-mentioned positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte to drawing 1 . In this drawing, D is a lithium secondary battery, makes a separator 3 intervene between a positive electrode 2 and a negative electrode 1, and has composition which closed the positive-electrode can 6 which carries out a pressure welding to charge collector 4a formed in the lateral surface of the above-mentioned positive electrode 2, and the negative-electrode cap 5 which carries out a pressure welding to charge collector 4b formed in the lateral surface of a negative electrode 1 with the insulator 7. In addition, it makes [ to high capacity / come ] further and is desirable when it is the configuration which forms a positive electrode, a separator (or solid electrolyte), a negative electrode, etc. in the shape of a sheet, and rolls them in the shape of a roll in a lithium secondary battery.

[0067]

[Function] In this invention, since the positive active material which the compound which has Lynn where formula weight is smaller than transition metals with a small ionic radius contains is used, the positive electrode produced from this positive active material can carry out [ lightweight ]-izing, and its amount of incorporation of Li ion increases in per unit weight. Moreover, if the above-mentioned positive active material is made amorphous and used, the site which can insert Li ion will come to increase. Moreover, if voidage forms in a positive electrode the opening which is 25 - 60%,

the amount of incorporation of a positive electrode of Li ion will increase in per unit volume. thus -- since the positive electrode of high capacity is producible -- the positive electrode of this high capacity -- using --  $\text{Li}^+$  which incorporates a lithium cell to per unit volume and weight An amount increases and a high energy consistency is formed.

[0068] Moreover, if the above-mentioned positive active material is prepared to a specific particle size and a BET specific surface area, and an electrical conducting material and a binder are prepared to a specific particle size to the particle size of the above-mentioned quality of a multiple oxide and a positive electrode is produced, a uniform opening will come to be formed in a positive electrode, generating of a crack or a deficit will be controlled, and a moldability will improve. Since a still more uniform opening is formed, the variation in the discharge voltage of a lithium cell can be controlled.

[0069] Moreover, if a carbon system negative-electrode electrode is used as a negative electrode, degradation, an internal short circuit, etc. of a negative electrode by dendrite generating can be prevented.

[0070] Moreover, if the electrolyte made to dissolve lithium salt in the mixed solvent which contains a sulfolane and/or ethylene carbonate, and the organic solvent of hypoviscosity as an electrolyte is used, disassembly of the electrolyte by the high tension at the time of charge of a lithium cell can be controlled.

[0071] Furthermore, if the electrolyte which added a partial saturation heterocycle-like compound, aromatic hydrocarbon, or cycloparaffine is used for the organic solvent solution of a metal salt, dendrite generating can be controlled now to the negative electrode which consists of a lithium system electrode, and degradation, an internal short circuit, etc. of a negative electrode can be prevented.

[0072]

[Example] Hereafter, an example is shown and this invention is explained more concretely. In addition, it cannot be overemphasized that this invention is not what is limited to this.

About example 1 (manufacture of positive active material) lithium carbonate, basic cobalt carbonate, and the phosphoric-acid water solution of 85% of phosphoric-acid content, it is  $\text{Li}:\text{Co}$  at an atomic ratio  $:\text{P} =$  after carrying out weighing capacity of the amount used as 2:1:1, respectively and fully mixing, this was put into the crucible made from an alumina, the electric furnace performed 900 degrees C and 24-hour heat-treatment, and the quality of an oxide was manufactured. When powder X-ray diffraction measurement was carried out and having been identified in the JCPDS card, it consisted of the phosphate of a lithium, phosphate of lithium cobalt, and mixture with cobalt oxide, and 0.5 mols and Lynn contained [ cobalt ] 0.5 mols of this quality of oxide to one mol of lithiums.

(Manufacture of a positive electrode) the positive-active-material 8 weight section which ground the above-mentioned mixture and was prepared in particle size of 20 micrometers or less, the acetylene black 1 weight section, and the Teflon powder 1 weight section -- enough -- mixing -- a positive electrode -- the mixture was prepared. subsequently, this positive electrode -- press forming of the 100mg of the mixtures was carried out on a nickel mesh, and the disc-like positive electrode with a diameter [ of 20mm ] and a thickness of 1.0mm was produced.

(Manufacture of a negative electrode) The metal lithium sheet with a thickness of 1.0mm was pierced in diameter of 20.0mm, a nickel mesh was stuck to one side by pressure, and the disc-like negative electrode was produced.

(Production of a separator) The porous polypropylene film with a thickness of 0.5mm was pierced in diameter of 25.0mm, and the disc-like separator was produced.

(Preparation of an electrolyte) It is 50 ppm about moisture content. One mol [ / l. ] lithium perchlorate was dissolved in the mixture of the volume ratio 1:1 of the propylene carbonate prepared below and 1 and 2-dimethoxyethane, and the electrolytic solution was prepared.

(Production of a lithium cell) After pouring in into the container which the cap 6 made from stainless steel stuck to charge collector 4b formed in the stainless-steel canning 6 stuck to charge collector 4a which formed in the lateral surface of a positive electrode 2 the positive electrode, the negative electrode, and the separator which carried out [ above-mentioned ] production as shown in drawing 1 by pressure, and the lateral surface of a negative electrode 1 by pressure is formed by installation, and is formed in said electrolytic solution with the above-mentioned positive-electrode can 7 and the negative-electrode cap 6, it closed with a gasket 7 and lithium cell D produced.

[0073] In two to example 3 example 1, the quality of an oxide was similarly manufactured except [ all ] the frog to the atomic ratio which shows a lithium carbonate, basic cobalt carbonate, and the phosphoric acid of 85% of Lynn content in a table 2. When powder X-ray diffraction measurement was carried out and the obtained oxide was identified, all consisted of the phosphate of a lithium, phosphate of lithium cobalt, and mixture with cobalt oxide, to one mol of lithiums, cobalt was 1.6 mols and Lynn was [ as opposed to / as opposed to 0.4 mols / thing / of 1.6 mols and an example 3 / in cobalt / one mol of lithiums / Lynn of the thing of an example 2 ] 0.4 mols. the above-mentioned oxide -- grinding -- the particle size of 20 micrometers or less -- preparing -- this -- positive active material -- carrying out -- an example 1 -- the same -- respectively -- a positive electrode -- the positive electrode was produced after preparing a



mixture. The lithium cell was produced using this positive electrode, the negative electrode produced like the example 1, a separator, and the electrolytic solution.

[0074] In example of comparison 1 example 1, after carrying out weighing capacity of the amount set to Li:Co=1:1 by the atomic ratio in a lithium carbonate and basic cobalt carbonate, respectively and fully mixing, this was put into the crucible made from an alumina, the electric furnace performed 900 degrees C and 24-hour heat-treatment, and the quality of an oxide was manufactured. When powder X-ray time measurement is carried out and this quality of an oxide is identified, it is equivalent to JCPDS card NO.16-427, and it is LiCoO<sub>2</sub>. Existence of a phase has been checked. The lithium cell was produced like the example 1 except [ all ] using this quality of oxide as positive active material.

[0075] In example of comparison 2 example 1, after carrying out weighing capacity of the amount set to Li:Co:nickel=1:0.5:0.5 by the atomic ratio in a lithium carbonate, basic cobalt carbonate, and basic nickel carbonate, respectively and fully mixing, this was put into the crucible made from an alumina, the electric furnace performed 900 degrees C and 24-hour heat-treatment, and the quality of an oxide was manufactured. When powder X-ray time measurement is carried out and this quality of an oxide is identified, it is equivalent to JCPDS card NO.16-427, and it is LiCoO<sub>2</sub>. Existence of the same crystal structure has been checked. The lithium cell was produced like the example 1 except [ all ] using this quality of oxide as positive active material.

[0076] In example of comparison 3 example 1, cobalt carbonate, a lithium carbonate, and a phosphoric-acid lithium are used, and it is Li:Co at a mole ratio :P = the quality of an oxide was manufactured like the example 1 except considering as the amount set to 1.15:1:0.05. When powder X-ray time measurement is carried out and this quality of an oxide is identified, it is equivalent to JCPDS card NO.16-427, and it is LiCoO<sub>2</sub>. Existence of a phase has been checked. The lithium cell was produced like the example 1 except [ all ] using this quality of oxide as positive active material.

[0077] In example of comparison 4 example 1, a lithium hydroxide, cobalt carbonate, and a phosphorus pentaoxide are used, and it is Li:Co at a mole ratio :P = the quality of an oxide was manufactured like the example 1 except considering as the amount set to 1:0.8:0.2. When powder X-ray diffraction measurement is carried out and this quality of an oxide is identified, it is equivalent to JCPDS card NO.16-427, and it is LiCoO<sub>2</sub>. Existence of a phase has been checked. The lithium cell was produced like the example 1 except [ all ] using this quality of oxide as positive active material.

[0078]

[A table 2]

	正 極 合 剤						
	正 極 活 物 質					導電材料	結着剤
	原 子 比				配 合 量 (mg)	アセチレン ブラック (mg)	P T F E (mg)
	L i	C o	N i	P			
実施例 1	1	0.5	—	0.5	8 0	1 0	1 0
実施例 2	1	0.4	—	1.6	8 0	1 0	1 0
実施例 3	1	1.6	—	0.4	8 0	1 0	1 0
比較例 1	1	1	—	—	8 0	1 0	1 0
比較例 2	1	0.5	0.5	—	8 0	1 0	1 0
比較例 3	1.15	1.0	—	0.05	8 0	1 0	1 0
比較例 4	1	0.8	—	0.2	8 0	1 0	1 0

但し、P T F Eは、ポリテトラフルオロエチレンである。

[0079] After charging each lithium cell produced in the above-mentioned examples 1-3 and the examples 1-4 of a comparison by 0.5mA constant current, when it repeated discharge and charge and the discharge capacity and discharge

quantity of electricity in the number of cycles were measured, each discharge property brought a result shown in a table 3.

[0080]

[A table 3]

	放 電 特 性				サ イ ク ル 特 性					
	放 電 電 圧 (V)				サ イ ク ル 数 (mAh)					
	初期値	10時間	20時間	30時間	初期値	20回目	40回目	60回目	80回目	100 回目
実施例 1	4. 7	4. 4	4. 4	4. 0	1 6. 5	1 4. 8	1 4. 2	1 3. 3	1 2. 4	1 2. 0
実施例 2	4. 9	4. 5	4. 4	4. 0	1 7. 0	1 6. 0	1 5. 3	1 4. 1	1 3. 3	1 2. 8
実施例 3	4. 6	4. 3	4. 3	3. 9	1 5. 5	1 4. 4	1 3. 5	1 2. 3	1 1. 2	1 0. 1
比較例 1	4. 4	4. 0	3. 9	—	1 2. 0	6. 4	5. 7	5. 0	4. 5	4. 0
比較例 2	4. 5	3. 6	3. 6	—	1 3. 5	7. 1	6. 5	6. 4	5. 8	5. 2
比較例 3	4. 3	4. 0	3. 9	—	1 2. 1	6. 6	5. 8	5. 5	5. 0	4. 8
比較例 4	4. 5	4. 1	3. 8	—	1 2. 3	9. 0	8. 5	8. 4	8. 1	7. 2

[0081] The gap was also what compares the lithium cell of an example with the thing of the example of a comparison, is high as for discharge voltage, has a high energy consistency with a large initial discharge capacity, and is further excellent in a cycle property so that clearly from this table 3.

[0082] About example 4 lithium carbonate, basic cobalt carbonate, basic nickel carbonate, and the phosphoric acid of 85% of Lynn content, it is Li:Co:nickel at an atomic ratio :P = after carrying out weighing capacity of the amount used as 1:0.3:0.3:0.4, respectively and fully mixing, this was put into the crucible made from an alumina, the electric furnace performed 900 degrees C and 24-hour heat-treatment, and the quality of an oxide was manufactured. When powder X-ray diffraction measurement was carried out and the obtained quality of oxide was identified, it consisted of mixture containing the phosphate of a lithium, the phosphate of lithium cobalt nickel, and a cobalt nickel oxide, and the amount of cobalt, the amount of nickel, and the amount of Lynn to one mol of lithiums were as being shown in a table 4. each above-mentioned mixture -- grinding -- the particle size of about 20 micrometers or less -- preparing -- this -- positive active material -- carrying out -- an example 1 -- the same -- carrying out -- a positive electrode -- the positive electrode was produced after preparing a mixture. The lithium cell was produced using this positive electrode, the negative electrode produced like the example 1, a separator, and the electrolytic solution.

[0083] It is Li:Co:Sn at an atomic ratio, respectively about example of comparison 5 lithium carbonate, cobalt oxide, stannic oxide, and a phosphorus pentaoxide :P = after having mixed so that it might be set to 1.01:0.95:0.04:0.002, and carrying out temporary quenching at 650 degrees C for 5 hours, 850 degrees C and 12-hour heat-treatment were performed in air, and the oxide was manufactured. When powder X-ray time measurement is carried out and this oxide is identified, it is equivalent to JCPDS card NO.16-427, and it is LiCoO<sub>2</sub>. Existence of a phase has been checked. The lithium cell was produced like the example 1 except [ all ] using the above-mentioned quality of oxide as positive active material.

[0084] In an example 5 - the 6 above-mentioned examples 4, the oxide was similarly manufactured except [ all ] the frog to the atomic ratio which shows the loadings of a lithium carbonate, basic cobalt carbonate, basic nickel carbonate, and a phosphoric acid in a table 4. When the powder X-ray diffraction of the obtained oxide was carried out and it was identified, in the mixture containing the phosphate of a lithium, the phosphate of lithium cobalt nickel, and a cobalt nickel oxide, and the example 6, it consisted of mixture which the lithium cobalt nickel oxide contained further, and the cobalt to one mol of lithiums, nickel, and the number of mols of Lynn were not different from the compounding ratio shown in a table 4 with an example 5.



[0085]

[A table 4]

	正 極 合 剤						
	正 極 活 物 質					導電材料	結着剤
	原 子 比				配合量 (mg)	アセチレン ブラック (mg)	P T F E (mg)
	L i	C o	N i	P			
実施例 4	1	0.3	0.3	0.4	0	10	10
実施例 5	1	0.2	0.2	0.6	80	10	10
実施例 6	1	0.4	0.4	0.25	80	10	10
比較例 5	1.01	0.95	0.04 *	0.002	80	10	10

但し、\*はSnの原子比を示す。

P T F Eは、ポリテトラフルオロエチレンである。

[0086] each above-mentioned mixture -- grinding -- the particle size of 20 micrometers or less -- preparing -- this -- positive active material -- carrying out -- an example 1 -- the same -- carrying out -- a positive electrode -- the positive electrode was produced after preparing a mixture. The lithium cell was produced using this positive electrode, the negative electrode produced like the example 1, a separator, and the electrolytic solution.

[0087] After charging each lithium cell produced in the above-mentioned examples 4-6 and the example 5 of a comparison by 0.5mA constant current, when it repeated discharge and charge (one cycle) and the discharge capacity and discharge quantity of electricity in the number of cycles were measured, each discharge property brought a result shown in a table 5.

[0088]

[A table 5]

	放 電 特 性				サ イ ク ル 特 性					
	放 電 電 圧 (V)				サ イ ク ル 数 (mAh)					
	初期値	10時間	20時間	30時間	初期値	20回目	40回目	60回目	80回目	100 回目
実施例 4	4.5	4.3	4.3	3.9	17.0	16.0	14.8	14.7	13.9	13.1
実施例 5	4.6	4.4	4.4	4.0	18.2	17.3	15.1	14.2	14.0	13.5
実施例 6	4.5	4.2	4.2	3.8	16.2	15.9	14.5	14.0	13.5	12.7
比較例 5	4.4	3.9	3.9	—	12.3	9.4	8.3	7.9	7.3	6.5

[0089] The gap was also what compares the lithium cell of an example with the thing of the example of a comparison, is high as for discharge voltage, has a high energy consistency with a large initial discharge capacity, and is further excellent in a cycle property so that clearly from this table 5.

[0090] It is Li:Co at an atomic ratio about the powder of example 7 lithium oxide, cobalt oxide, and a phosphorus pentoxide :P = weighing capacity of the amount used as 2:1:1 was carried out, respectively, and grinding mixing of this was fully carried out with the mortar. This mixture was used as the powder target, sputtering was carried out using the

sputtering gas of Ar/O<sub>2</sub> =1/1 by rf power 50W and sputtering gas \*\* 1x10<sup>-2</sup>Torr, and it was made to deposit on a stainless steel substrate. Subsequently, these deposits were collected, the ball mill ground and positive active material with a mean particle diameter of 5 micrometers was manufactured. When X-ray diffraction measurement of this positive active material was carried out, the sharp peak was not observed but it was checked that amorphous-ization had been made. The lithium cell was produced like the example 1 except [ all ] using the above-mentioned amorphous-ized positive active material.

[0091] After injecting and quenching the lithium oxide prepared in the example 8 example 7, cobalt oxide, and the grinding mixture of a phosphorus pentaoxide on the roll kneader after carrying out heating fusion at 1500 degrees C in the crucible made from an alumina, the ball mill ground and positive active material with a mean particle diameter of 5 micrometers was manufactured. When X-ray diffraction measurement of this positive active material was carried out, the sharp peak was not observed but it was checked that amorphous-ization had been made. The lithium cell was produced like the example 1 except [ all ] using the above-mentioned amorphous-ized positive active material.

[0092] The lithium oxide prepared in the example 9 example 7, cobalt oxide, and the grinding mixture of a phosphorus pentaoxide were processed by the mechanical alloying using a high-speed vibration mill, and positive active material with a mean particle diameter of 5 micrometers was manufactured. When X-ray diffraction measurement of this positive active material was carried out, the sharp peak was not observed but it was checked that amorphous-ization had been made. The lithium cell was produced like the example 1 except [ all ] using the above-mentioned amorphous-ized positive active material.

[0093] After charging each above-mentioned lithium cell by 0.5mA constant current, when discharge and charge (one cycle) were repeated and quantity of electricity of the discharge was measured, it was as being shown in a table 6.

[0094]

[A table 6]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
放電容量 (mAh)	20.5	19.7	20.1

[0095] In example 10 example 1, the ball mill ground positive active material further for 24 hours, and mean particle diameter was prepared to about 0.5 micrometers, and 5m<sup>2</sup> of BET specific surface areas / g. 20 lithium cells were produced like the example 1 except [ all ] using this positive active material.

[0096] In an example 11 - the 12 above-mentioned examples 10, it produced 20 lithium cells each similarly except [ all ] having changed the mean diameter and BET specific surface area of positive active material, as the grinding time amount by the ball mill was adjusted and it was shown in a table 7.

[0097] After charging the lithium cell of the above-mentioned examples 10-12 like the above, when each discharge capacity was measured, the result shown in a table 7 was obtained. However, the numeric value in a table is the average.

[0098]

[A table 7]

		正極活物質	放 電 容 量 (mAh)			
		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	B E T比表面積 ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )	最大値	最小値	平均値
実 施 例	10	0.5	5	17.5	17.0	17.5
	11	5.0	1	17.2	16.1	16.5
	12	0.01	800	17.7	17.1	17.5

[0099] The positive-active-material 80 weight section prepared in mean particle diameter of about 10 micrometers in example 13 example 1, The acetylene black 10 weight section which prepared the mean diameter of secondary floc to 1.0 micrometers with the ball mill, the Teflon powder 10 weight section which sized down the powder obtained by the suspension-polymerization method, and prepared the mean particle diameter of secondary floc to 1.0 micrometers -- enough -- mixing -- a positive electrode -- the mixture was prepared and 20 positive electrodes were fabricated like the example 1. Although the existence of the crack produced in a positive electrode or the deficit section was judged visually, a crack and the deficit section were seen by neither of the positive electrodes, but the forming rate was 100%. 20 lithium cells were produced like the example 1 except [ all ] using this positive electrode.

[0100] In 14 to example 16 example 13, 20 positive electrodes were similarly fabricated except [ all ] having prepared the particle size of acetylene black and Teflon powder, as shown in a table 8. When the existence of the crack produced in the obtained positive electrode or the deficit section was judged visually, it was the result of being shown in a table 8. 20 lithium cells were produced like the example 1 except [ all ] using this positive electrode.

[0101]

[A table 8]

		平 均 粒 径 ( $\mu\text{m}$ )			
		正極活物質	アセチレン ブラック	P T F E オロエチレ	成形率 (%)
実 施 例	13	10	1.0	1.0	100
	14	10	50.0	50.0	100
	15	10	0.2	0.2	90
	16	10	200	200	85

[0102] When it entered in the width of face of the curve which all show to drawing 3 when discharge and charge are repeated, quantity of electricity of the discharge is measured and it plots in a graph, after charging each lithium cell of the above-mentioned examples 13-16 by 0.5mA constant current, and the cycle property was measured and it plotted in the graph similarly, it was what enters in the width of face of the curve shown in drawing 4.

[0103] Each lithium cell of an example had high discharge voltage, and initial discharge capacity was what has a high

energy consistency greatly and is further excellent in a cycle property so that clearly from these drawings.

[0104] In example 17 example 1, further, baking conditions were changed, the positive electrode which carried out press forming was calcinated, and the positive electrode which has the voidage which carried out the variate every 10% among 20 - 80% was produced. In addition, voidage was computed from the value which measured the consistency by the pyknometer, and bulk density. After producing each the 20 above-mentioned lithium cells and charging like said example of an experiment, when discharge and charge were repeated and the discharge capacity of a lithium cell was measured, the result shown in drawing 5 was obtained.

[0105] In example 18 example 1 the true density of 2.05g/cm as a negative electrode 3, Add the Teflon 20 weight section to the thing 80 weight section which ground d002 = 3.48A pitch coke with the mortar, and was made into the particle size of 20 micrometers or less, fully mix, and press forming of the 200mg of this mixture is carried out on a nickel mesh. The lithium cell was produced by the same approach except [ all ] using a disc-like negative electrode with a diameter [ of 20mm ], and a thickness of 1.0mm. After charging by 0.5mA constant current using the lithium secondary battery for a trial of the above-mentioned configuration, it was set as upper limit electrical-potential-difference 4.7V and minimum electrical-potential-difference 2.8V, and charge and discharge were repeated. The discharge voltage to the discharge capacity in this charge and discharge was as being shown in drawing 6 . Moreover, after repeating this charge and discharge 300 times, when this lithium secondary battery for a trial was disassembled and the negative-electrode front face was observed, neither growth of a dendrite nor formation of a protective coat was checked. Then, although the lithium secondary battery for a trial was assembled again, charge and discharge were repeated further 500 times and the negative-electrode front face was observed like the above, abnormalities were not checked at all.

[0106] In the example 19 above-mentioned example 18, it changed to the negative electrode which consists of a sintered compact of pitch coke, and the lithium secondary battery for a trial was completely similarly produced except using the negative electrode produced from the fullerene (C60) which has the structure shown in drawing 2 . After charging like said example of an experiment using the lithium secondary battery for a trial of the above-mentioned configuration, charge and discharge were repeated. The discharge voltage to the discharge capacity in this charge and discharge was as being shown in drawing 6 . Moreover, after repeating this charge and discharge 300 times, when this lithium secondary battery for a trial was disassembled and the negative-electrode front face was observed, growth of a dendrite, formation of a protective coat, etc. were not checked at all. Then, although the lithium secondary battery for a trial was assembled again, charge and discharge were repeated further 500 times and the negative-electrode front face was observed like the above, abnormalities were not checked at all.

[0107] In 20 to example 21 example 18, the lithium secondary battery for a trial was completely similarly produced except using the positive active material prepared in examples 2-3. Charge and discharge were repeated like the example 1 using the lithium secondary battery for a trial of the above-mentioned configuration. The discharge voltage to the discharge capacity in this charge and discharge was almost the same as the example 18. Moreover, after repeating this charge and discharge 300 times, when this lithium secondary battery for a trial was disassembled and the negative-electrode front face was observed, as for abnormalities, neither was checked at all.

[0108] In example 22 example 1, the lithium cell was similarly produced except [ all ] using the following electrolytic solution. Moisture content of 50 ppm One mol /of lithium perchlorates which carried out the vacuum drying at 200 degrees C for 24 hours was dissolved in the mixed organic solvent which mixed the sulfolane (a dielectric constant 44, decomposition voltage 6V) dehydrated and refined so that it might become below, and 1 and 2-dimethoxyethane so that it might become a volume ratio 1:1 l., and the electrolytic solution was prepared.

[0109] In an example 23 - the 24 above-mentioned examples 22, the lithium cell for a trial was similarly produced, respectively except [ all ] carrying out the variate of the loadings of a sulfolane, as shown in a table 9, and preparing the electrolytic solution.

[0110] In an example 25 - the 26 above-mentioned examples 22, as shown in a table 9, the lithium cell for a trial was similarly produced for the presentation of the electrolytic solution, respectively except [ all ] the frog.

[0111] Using the lithium cell for a trial of the above-mentioned examples 22-26, discharge voltage was set as 3V at the time of 5V and discharge at the time of charge, and charge and discharge were repeated. When the pressure inside the cell in the 50th time and the 100th time was measured in early stages of this charge and discharge, the result shown in a table 9 was obtained.

[0112]

[A table 9]

		混 合 有 機 溶 媒		混合有機溶媒中のスルホラン含有量 (体積%)	電池内部の圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )		
					充放電サイクル (回)		
					0	50	100
実施例	22	スルホラン	1,2-ジメトキシエタン	50	1.2	2.0	2.5
	23	スルホラン	1,2-ジメトキシエタン	20	1.2	3.1	3.5
	24	スルホラン	1,2-ジメトキシエタン	80	1.2	2.0	2.2
	25	スルホラン	炭酸ジエチル	50	1.2	2.3	2.9
	26	スルホラン	ジエチルエーテル	50	1.2	2.4	2.7

[0113] Even if it repeated the charge and discharge of a lithium cell so that clearly from the above-mentioned table 9, the lithium cell of an example was that by which the pressure build-up inside a cell is controlled substantially.

[0114] In the example 27 above-mentioned example 22, the lithium cell was similarly produced except [ all ] considering as the electrolytic solution which used the mixed solvent which comes to mix sulfolane, 1, and 2-dimethoxyethane and ethylene carbonate by the volume ratio of 50:40:10 as an organic solvent.

[0115] In 28 to example 30 example 27, the lithium cell was similarly produced except [ all ] using the blending ratio of coal of each organic solvent as the electrolytic solution using the mixed solvent which carried out the variate as shown in a table 10.

[0116] After charging like the above, as a result of repeating charge and discharge and investigating the rate to the initial value of the charge and discharge in the pressure variation inside the cell at the time of charge and discharge and the 50th time, and the 100th time using each lithium cell for a trial produced in the above-mentioned examples 27-30, it was as being shown in a table 10.

[0117]

[A table 10]

充放電回数	電池内部圧 (kgf/cm <sup>2</sup> )			充放電効率 (%)	
	0	50	100	50	100
実施例 27	1.2	2.0	2.5	91	90
実施例 28	1.2	2.5	2.9	97	95
実施例 29	1.2	2.2	2.6	95	92
実施例 30	1.2	1.8	2.2	89	87

[0118] Even if it repeated charge and discharge so that clearly from the above-mentioned table 10, the lithium cell obtained in the example was that by which the pressure build-up inside a cell is controlled substantially.

[0119] In example 31 example 1, the lithium cell was similarly produced except [ all ] using the electrolytic solution which added the thiophene at a rate of 0.01 ml/l to the electrolytic solution.

[0120] In 32 to example 36 example 31, as shown in a table 11, the lithium cell was similarly produced for the compound added to the electrolytic solution, and its addition except [ all ] the frog.

[0121] After charging like said example of an experiment, as a result of repeating discharge and charge and investigating a cycle property using each lithium cell for a trial produced in the above-mentioned examples 31-36, it was

as in a table 11.

[0122]

[A table 11]

	充放電効率 (%)					放電容量 (%)				
繰返回数	1	50	100	200	300	1	50	100	200	300
実施例 3 1	98	95	93	92	90	100	92	88	81	72
実施例 3 2	100	98	97	95	92	100	97	94	88	76
実施例 3 3	99	99	96	93	91	100	97	93	84	74
実施例 3 4	99	96	96	94	90	100	94	92	86	73
実施例 3 5	100	99	99	96	95	100	98	95	90	83
実施例 3 6	100	97	96	94	93	100	96	93	87	79

[0123] Even if it repeated charge and discharge so that clearly from the above-mentioned table 11, the lithium cell obtained in the example was what a dendrite cannot grow up to be the negative electrode which consists of a lithium system electrode easily, and is excellent in a cycle life.

[0124] In example 37 example 1, the lithium cell was similarly produced except [ all ] using the following gel electrolyte which it changed [ electrolyte ] to the electrolytic solution and made the electrolyte contain. 95% of polyvinyl alcohol 20 weight section is dissolved in the dimethyl sulfoxide 80 weight section a degree of polymerization 1400 and whenever [ saponification ], and the LiClO<sub>4</sub> 30 weight section is added to the solution, and it stirs under heating, and is LiClO<sub>4</sub>. After viscosity rose rapidly by the dissolution, it was developed and left in the glass petri dish, and the electrolyte sheet with a thickness of 100 micrometers it is thin from the organogel which shows silicone rubber-like behavior about 20 hours after was obtained. This sheet was pierced in diameter of 25.0mm, and the sheet-like solid electrolyte was produced. When impedance measurement of the ionic conductivity of this sheet-like solid electrolyte was carried out, the outstanding value of 4.5/103 S/cm was shown. This solid electrolyte serves as a separator.

[0125] 95% of polyvinyl alcohol 10 weight section and the polyethylene oxide 1 weight section of weight average molecular weight 60,000 are dissolved in the dimethyl sulfoxide 50 weight section example 38 degree of polymerization 1400 and whenever [ saponification ], and the LiClO<sub>4</sub> 12 weight section is added to the solution, and it stirs under heating, and is LiClO<sub>4</sub>. After viscosity rose rapidly by the dissolution, it was developed and left in the glass petri dish, and the electrolyte sheet which consists of organogel which shows silicone rubber-like behavior about 10 hours after was obtained. Under reduced pressure by the vacuum pump, it was made to dry at 60 degrees C for 2 hours, and the above-mentioned sheet was made into the condition with a thickness of 150 micrometers of oozing and not producing \*\*. This sheet was pierced in diameter of 25.0mm, and the sheet-like solid electrolyte was produced. When impedance measurement of the ionic conductivity of this sheet-like solid electrolyte was carried out, the outstanding value of 4.0/102 S/cm was shown. This solid electrolyte serves as a separator.

[0126] After charging like said example of an experiment using each lithium cell for a trial produced in the above-mentioned examples 37-38, as a result of repeating charge and discharge and investigating a cycle property, it was as in a table 12.

[0127]

[A table 12]

繰返し回数	充 放 電 効 率 (%)					放 電 容 量 (%)				
	1	50	100	200	300	1	50	100	200	300
実施例 3 7	9 5	9 4	9 4	9 2	9 0	100	93	88	83	75
実施例 3 8	9 5	9 4	9 3	9 1	9 0	100	90	85	80	76

[0128] Even if it repeated the charge and discharge of a lithium cell so that clearly from the above-mentioned table 12, it was what is excellent in a cycle life.

[0129]

[Effect of the Invention] Since the positive electrode of high capacity is producible according to this invention as explained in full detail above, a lithium secondary battery can increase the amount of incorporation of Li ion per the unit volume and weight of a positive electrode, and is formed into a high energy consistency. Moreover, a uniform opening is formed in a positive electrode, and the variation in the discharge voltage of a lithium cell can be controlled, and the moldability of a positive electrode improves, and generating of a crack or a deficit comes to be controlled. Moreover, since it is used combining the specific carbon system negative-electrode material corresponding to the above-mentioned positive electrode, generating of a dendrite is not seen but the lithium secondary battery lowering of discharge capacity excels [ lithium secondary battery ] in a cycle life very few also by the repeat of charge and discharge is obtained. Moreover, since the mixed solvent which contains a sulfolane and/or ethylene carbonate, and the organic solvent of hypoviscosity at least is used as the electrolytic solution, an electrolyte is not disassembled by the high tension at the time of charge of a lithium cell, but the lithium secondary battery which is excellent in a cycle life is obtained. Furthermore, since the electrolytic solution which added a partial saturation heterocycle-like compound, aromatic hydrocarbon, or cycloparaffine is used, even if a negative electrode is a lithium system electrode, generating of a dendrite is controlled substantially and the lithium secondary battery which can prevent degradation, an internal short circuit, etc. of a negative electrode, and is excellent in a cycle life is obtained. Thus, according to this invention, while having a high energy consistency with high electromotive force and high discharge voltage, the lithium secondary battery which is excellent in a cycle property is obtained.

---

[Translation done.]

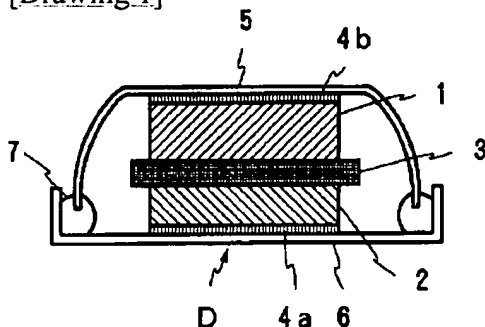
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

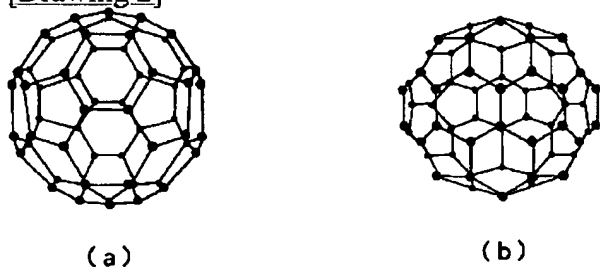
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

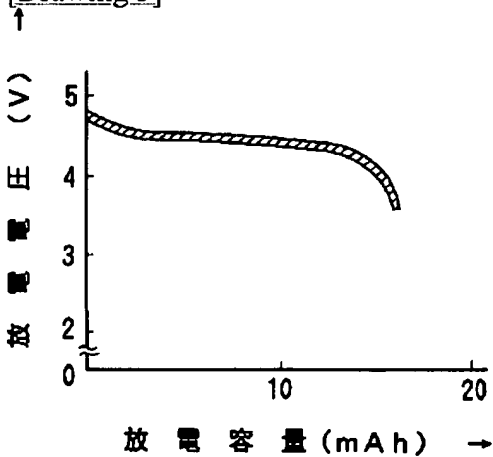
[Drawing 1]



[Drawing 2]

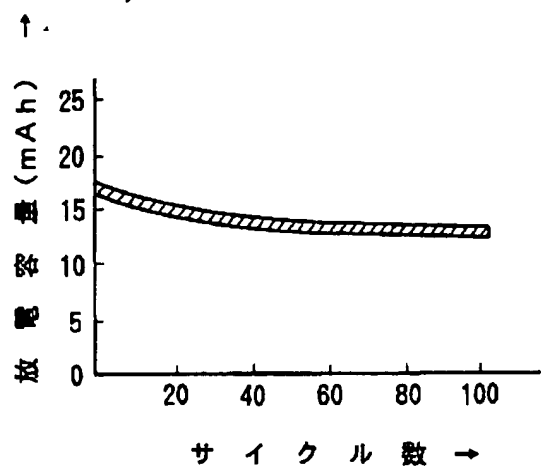


[Drawing 3]

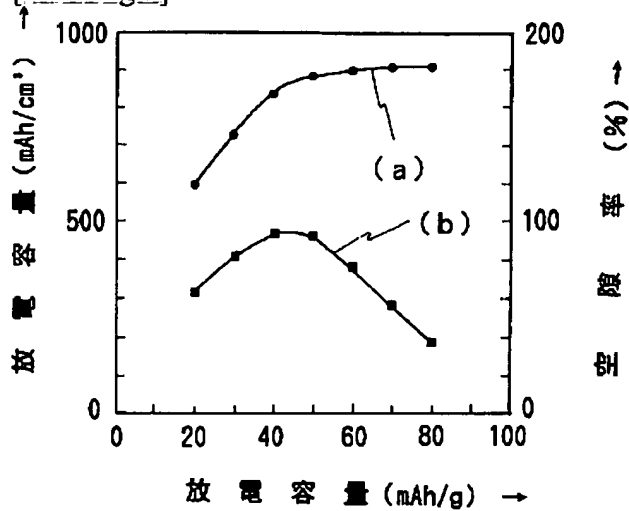


[Drawing 4]

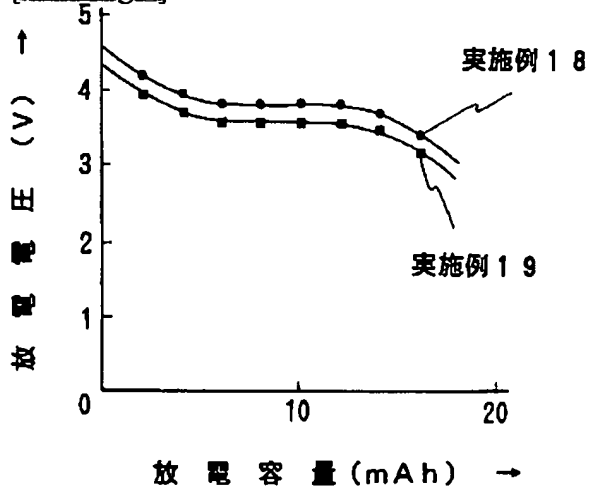




[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06275277  
PUBLICATION DATE : 30-09-94

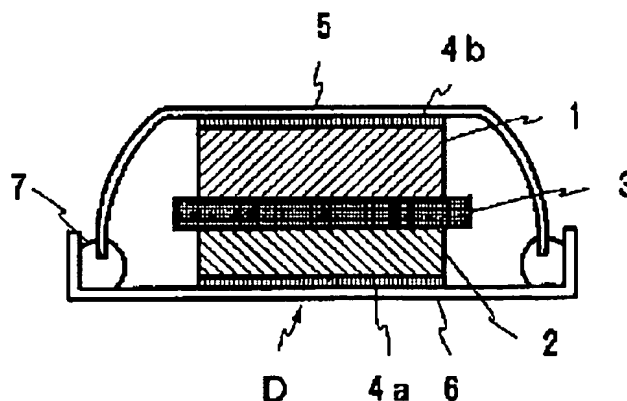
APPLICATION DATE : 18-05-93  
APPLICATION NUMBER : 05116240

APPLICANT : MITSUBISHI CABLE IND LTD;

INVENTOR : SASAKI KOZO;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY



**ABSTRACT :** PURPOSE: To provide a lithium secondary battery having high electromotive force, high discharge voltage, a high energy density, and an excellent cycle characteristic by forming a positive electrode body with a positive electrode active material containing lithium, cobalt, and phosphorus at the specific content ratio.

CONSTITUTION: A specific material containing cobalt of 0.1mol or above and phosphorus of 0.2mol or above against lithium of 1mol is made amorphous as a positive electrode active material. The average grain size is set to 0.01-20 $\mu$ m, and the BET specific surface area is set to 1-1,000m<sup>2</sup>/g. The positive electrode active material, a binder having the grain size of 0.02-20 $\mu$ m, and a conductivity applying agent are mixed into a mix, and a positive electrode 2 is formed with the mix. The positive electrode 2, a negative electrode 1, and a separator are stored in containers 5, 6, an electrolyte is filled, then the containers 5, 6 are sealed to manufacture a battery. When the phosphorus having a small ion diameter is used for the positive electrode active material, a high potential and a high energy density can be obtained, uniform and proper voids are formed, the capacity of the positive electrode 2 is increased, and the dispersion of the discharge voltage and the breakage of the positive electrode 2 can be suppressed.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-275277

(43) 公開日 平成6年(1994)9月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平5-116240	(71) 出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地
(22) 出願日	平成5年(1993)5月18日	(72) 発明者	鎌内 正治 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-124594	(72) 発明者	副島 博 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)5月18日	(72) 発明者	久保田 修司 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 高島 一
(31) 優先権主張番号	特願平4-223068		
(32) 優先日	平4(1992)8月21日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平4-258537		
(32) 優先日	平4(1992)9月28日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物およびリチウム・コバルト酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種よりなり、かつ、リチウムとコバルトとリンの含量が、リチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを越え、リンが0.2モルを越える物質を正極活物質としてなる正極体と、負極体と電解質とよりなるリチウム二次電池。

【効果】 高起電力、高放電電圧で高エネルギー密度を有するとともに、サイクル特性に優れるリチウム二次電池が得られる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物およびリチウム・コバルト酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種よりなり、かつ、リチウムとコバルトとリンの含量が、リチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを越え、リンが0.2モルを越える物質を正極活物質としてなる正極と、負極と電解質とよりなるリチウム二次電池。

【請求項2】 リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物およびリチウム・コバルト酸化物との混合物からなり、かつ、リチウムとコバルトとリンの含量が、リチウム1モルに対してコバルトが0.2～1.75モル、リンが0.25～1.8モルである物質を正極活物質としてなる正極と、負極と電解質とよりなるリチウム二次電池。

【請求項3】 正極活物質が、アモルファス化されてなるものである請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 正極活物質が、平均粒径を0.01～20 $\mu$ mに調製してなる請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 正極活物質が、BET比表面積を1～1000 $\text{m}^2/\text{g}$ に調製してなる請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 請求項1の正極活物質と、この正極活物質の0.02～20倍の粒径を有するバインダおよび導電性付与剤とで形成される正極を備える請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 25～60%の空隙率を有する正極を備える請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 負極が、金属リチウムまたはリチウム合金よりなる電極表面にプラズマCVD法でリチウムイオン導電性重合膜を形成したものである請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 負極が、金属リチウム電極の表面にリチウムと合金化しうる金属とリチウムイオンとを電析させてなるものである請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 負極が、分子式 $\text{C}_n$  ( $n \geq 60$ )で表される中空状炭素分子、X線解析における $d_{002}$ が3.37Å以上の有機物焼成体およびグラファイトからなる群から選ばれる少なくとも1種からなるカーボン系電極である請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 負極が、金属リチウムまたはリチウム合金よりなるリチウム系電極に対し、電解質が、不飽和ヘテロ環状化合物、芳香族炭化水素または飽和環状炭化水素よりなる群から選ばれる少なくとも1種を、0.1～10 $\text{ml/l}$ 添加してなる電解液である請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 電解質が、スルホランおよび/または

2

エチレンカーボネートと低粘度有機溶媒とよりなる電解液である請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 電解質が、ポリマー中に電解質を含有させた固体電解質である請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 電解質が、架橋された極性単位含有ポリマーからなる平均孔径が50 $\mu\text{m}$ 以下を有する多孔体に電解質を含有させた固体電解質である請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 電解質が、オルガノゲルに電解質を含有させてなるゲル状電解質である請求項1または2記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に好適に使用される高エネルギー密度の正極活物質よりなる正極を備え、高起電力、高放電電圧で高エネルギー密度を有するとともに、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に二次電池に要求される性能として、①エネルギー密度が大きい、②出力密度が大きい、③自己放電率が小さい、④安価である、⑤エネルギー効率が大きい、⑥充電・放電の繰り返し可能回数（サイクル寿命）が多い等が挙げられる。このような性能を有する二次電池を開発するために、正極電極あるいは負極電極として多くの材料が検討されている。リチウム二次電池は、使用温度範囲が広く、放電電圧が安定で、自己放電率が極めて小さいという数々の長所を有する高エネルギー密度電池として知られている。このような高エネルギー密度電池を得るために、起電圧の高い $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として用いることが検討されている（K. Mizushima et al., MAT. Res. Bull., 15, 783 (1980) 参照）。

【0003】 さらに、上記 $\text{LiCoO}_2$ のCoの一部を遷移金属、例えばNiに置き換えることが試みられている（T. Ohzuku et al., Chemistry Express, 5, 733 (1990) 参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記 $\text{LiCoO}_2$ 系酸化物質を正極活物質として用いた場合、リチウム電池は放電容量が小さく、また、サイクル特性に劣り容量劣化が著しいものである。一方、上記 $\text{LiCoO}_2$ のCoの一部を遷移金属で置き換えた酸化物質を正極活物質として用いた場合、放電容量は大きくなるが、放電電圧が $\text{LiCoO}_2$ よりも低下するので、高エネルギー密度の二次電池を得るためには不利である。このように、 $\text{LiCoO}_2$ 系酸化物質あるいはこのCoの一部を遷移金属で置き換えた酸化物質を正極活物質として用いても、依然としてエネルギー密度が低く、また、サイク

ル特性に劣るので、市場が要求する高エネルギー密度のリチウム二次電池を得るには不十分である。

【0005】一方、サイクル特性を改良する正極活物質として、層状構造を有し、一般式A, B, C, D, O<sub>2</sub>

〔但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Bは遷移金属であり、CはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも1種であり、Dは(a) A以外のアルカリ金属、(b) B以外の遷移金属、(c) IIa族元素、

(d) Al, In, Sn, 炭素, 窒素, 酸素を除くIII b族, IV b族, V b族, VI b族の第2～第6周期の元素、の群から選ばれた少なくとも1種を表し、x, y, z, wは各々0.05 ≤ x ≤ 1.10, 0.85 ≤ y ≤ 1.00, 0.001 ≤ z ≤ 0.10, 0.001 ≤ w ≤ 0.10、の数を表す。〕で示される酸化物が知られている

(特開昭63-121258号公報参照)。上記正極活物質として使用する特定の酸化物は、上記C成分のAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも1種を必須に含有するので、特に上記C成分の働きによってリチウム電池のサイクル性が向上するというものであるが、このリチウム電池によっても市場が要求するエネルギー密度を満足させるには未だ不十分である。

【0006】本発明の目的は、上記の如き問題を解決できる高エネルギー密度の正極活物質よりなる正極を備えるリチウム二次電池を提供することにある。また、本発明の他の目的は、高エネルギー密度の正極活物質よりなる正極を備え、高起電力、高放電電圧を有するとともに、サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することである。

【0007】

〔課題を解決するための手段〕高エネルギー密度のリチウム二次電池を得るためには、負極リチウムは最も電位が低く、原子量も小さく高容量であるので、正極をいかに高電位、高容量とするかが重要である。正極の容量は、リチウム1モルと反応する化合物の式量によって必然的に決定されるので、高電位となる正極とすることが重要である。電極電位は、理論的に自由エネルギーによって決定され、負極と正極とのエネルギー差が、電池としての起電力となる。しかし、リチウムや亜鉛などの単純な系での熱力学的データは知られているが、リチウム電池の正極として用いられる酸化物やカルコゲナイドなどの熱力学的データは十分に知られていないのが現状である。

【0008】本発明者等は、高電位の正極を探索するにあたり、リチウム電池の正極活物質に用いる酸化物において、カチオンのイオン半径と電位との関係に着目して研究を重ねた結果、カチオン半径が小さいほど高電位になる傾向があることを見出した。就中、イオン半径が小さい物質のうち、特にリンが正極活物質として本来適した物性を備えていること、さらにこのリンを含有する物質を正極活物質として用いると、リチウム電池を高電

位、高エネルギー密度化しうることを見出した。

【0009】本発明は上記知見に基づき完成したものであって、本発明のリチウム二次電池は、リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物およびリチウム・コバルト酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなり、かつ、リチウムとコバルトとリンの含量が、リチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを越え、リンが0.2モルを越える物質を正極活物質としてなる正極と、負極と電解質とよりなるものである。本発明では、上記正極活物質がアモルファス化されてなるもの、また、平均粒径を0.01～20 μm、BET比表面積を1～1000 m<sup>2</sup>/gに調製されてなるものを使用することが好ましい。また、上記特定の粒径を有する正極活物質と、この正極活物質の0.02～20倍の粒径を有するバインダおよび導電性付与剤とよりなる正極合剤から正極が形成され、また、その正極を25～60%の空隙率を有するように形成することが好ましい。

【0010】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明は、リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物およびリチウム・コバルト酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなり、リチウムとコバルトとリンの含量が、リチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを越え、リンが0.2モルを越える物質をリチウム二次電池の正極活物質として用いることを特徴とする。この正極活物質は、Li、CoおよびPの各単体またはその酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩等の塩、あるいは有機化合物を、リチウムとコバルトとリンが上記所定のモル比(原子比)となるように混合し、従来のセラミック製造法、例えば固相法、焼結法、ゾルゲル法、CVD法、PVD法、溶射法、熱分解法等の方法で好適に製造できる。具体的に説明すると、例えばLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(炭酸リチウム)、2CoCO<sub>3</sub>・3Co(OH)<sub>2</sub>(塩基性炭酸コバルト)およびLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%リン酸水溶液)の各所定量をるつばに秤取して十分に混合した後、焼結法の場合、600～1200℃で3～24時間加熱処理を行い、必要に応じて、ついで生成物質を所望の粒径に粉碎して得られる。

【0011】上記例で得られる生成物質の構造は、例えばX線回析法、電子線回析法、電子顕微鏡観察等の方法によって確認できる。具体的には、上記生成物質を粉末X線回析法によって同定すると、上記生成物質はリチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物、リチウム・コバルトの酸化物を含有する混合物からなることが判る。上記混合物を構成する各単一物質をそれを正極活物質として、例えば図1に示すコイン型リチウム電池を作製し、0.5 mAで6時間定電流充電を行い1時間休止後、開回路電圧(OCV)を測定したところ、表1に示す結果が得られた。

【0012】

【表1】

試料	OCV (V)
Liのリン酸塩	4.2
Li・Coのリン酸塩	4.8
Li・Coの酸化物	3.9
Coの酸化物	4.1

【0013】この表1から明らかなように、特にリチウム・コバルトのリン酸塩が高い開回路電圧を示すことが判明した。

【0014】上記リチウムのリン酸塩としては、例えばリチウムとメタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸等のリン酸との塩が挙げられるが、特に好ましいのは、リチウムのオルトリン酸である。また、リチウム・コバルトのリン酸塩としては、例えば $\text{Li}_2\text{CoPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Po}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Po}_{0.4}\text{O}_2$ 等が挙げられるが、特に好ましいのは、 $\text{LiCoPO}_4$ である。また、コバルト酸化物としては、例えば $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ などが挙げられるが、特に好ましいのは、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ である。また、リチウム・コバルト酸化物としては、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ 等が挙げられるが、特に好ましいのは、 $\text{LiCoO}_2$ である。

【0015】本発明のリチウム二次電池では、上記リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物、リチウム・コバルトの酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種よりなり、かつ、リチウムとコバルトとリンの含量が、リチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを越え、リンが0.2モルを越える物質を正極活物質として用いるが、上記のモル比を満たしておれば単独または2種以上の混合物であってもよく、例えばリチウム・コバルトのリン酸塩の単独でもよく、また、例えばコバルト酸化物とリチウムのリン酸塩またはリチウム・コバルトのリン酸塩とを組合わせる2種の混合物、コバルト酸化物と他の2種の物質と組合わせる3種の混合物、さらに4種すべての混合物が使用できる。このうち、3種以上の混合物を用いると、リチウム二次電池をより高起電力にできるので好ましく、少なくともコバルト酸化物とリチウムのリン酸塩およびリチウム・コバルトのリン酸塩の3種を含有する混合物が特に好ましい。なお、本発明では、上記正極活物質の製

造において、Ni、Fe、Mn、Cr、Vなどの遷移金属の各単体またはその酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩等の塩、あるいは有機化合物を加えてもよい。この場合、上記コバルト含有物のコバルトの一部が上記遷移金属に置換した物質が生成する。

【0016】本発明においては、上記正極活物質の製造の際、リチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを越える量、リンが0.2モルを越える量、好ましくはリチウム1モルに対してコバルトが0.2～0.75モル、リンが0.25～1.8モルとなるように、所定量の各原料を用いることが重要である。これによって、リチウムのリン酸塩および/またはリチウム・コバルトのリン酸塩が生成するようになる。なお、リンのモル数が0.2モル以下であれば、上記リン酸塩が十分に生成せず、また、1.8モルを越えると、リチウム量が相対的に減少して、上記リン酸塩が十分に生成せず、放電電圧が低下するため好ましくない。また、コバルトのモル数が0.1モル以下であれば充電ができなくなり、また、0.75モルを越えると容量が小さくなって好ましくない。

【0017】本発明のリチウム二次電池は、少なくとも上記正極活物質と導電性付与剤と結着剤とからなる正極合剤から形成される正極を用いる。導電性付与剤としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等が、また、結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、6フッ化プロピレン、ポリエチレン等のいずれも従来使用されている材料が使用できる。

【0018】上記正極合剤における各成分の配合割合は、導電性付与剤が5～15重量部、好ましくは7～12重量部、結着剤が0.5～1.5重量部、好ましくは2～10重量部、残部を上記正極活物質とする合計100重量部よりなり、この合剤は、ボールミルや乳鉢等により十分に混合して調製される。上記正極合剤において、導電性付与剤または結着剤の配合量が上記下限範囲を下回ると、正極の導電性または強度が不十分になり好ましくない。一方、導電性付与剤または結着剤の配合量が上記上限範囲を越えると、正極活物質の相対量が少なくなり正極容量が低下してリチウム電池のエネルギー密度が減少するので好ましくない。

【0019】正極は、上記均一に混合された正極合剤を、圧縮成形、ロール成形等の公知の方法によりシート状、膜状、円板状等の任意の形状、大きさに成形される。

【0020】上記正極の作製においては、上記正極活物質をボールミル等により粉砕して、平均粒径0.01～20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～5 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積1000～1 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは500～5 $\text{m}^2/\text{g}$ となるように粉砕すると、導電性付与剤や結着剤との分散性が向上し、また、正極容量が向上するようになり好ましい。なお、上記導電性付与剤および結着剤の粒径

は、いずれも二次粒子径(凝集径)を示すものである。

【0021】また、上記正極作製において、正極に不規則な大きな空隙が生じると、正極の成形時に割れや欠損部が生じ易く、また、容量が小さくなる問題が生じる。本発明では、上記問題の発生を抑制するため、導電材料および結着剤の粒径を、上記複合酸化物質の0.02~20倍、好ましくは0.1~5倍に調整して使用すると、正極に不規則な大きな空隙が生じることが抑制でき、適度な空隙が形成される。したがって、正極の容量が向上するようになり、また、この正極に割れや欠損部の発生が抑制され、正極の成形性が向上するようになるので好ましい。

【0022】上記正極の空隙率は、正極作製時の焼成温度および焼成時間を制御することにより、所望の空隙率に形成できる。正極に空隙率が25~60%、好ましくは40~55%の均一な空隙を形成すると、正極の単位体積当たりに取り込むLiイオン量を多くでき、リチウム二次電池をさらに高容量化を可能として小型化できるので好ましい。このように正極に適宜な空隙を形成することにより、正極の表面積を増大でき、正極を高容量化できる。したがって、正極を大型化させることなくリチウム電池を高エネルギー密度化することが可能となる。

【0023】また、本発明では、アモルファス(非晶質)化してなる上記酸化物を正極活物質として正極を作製すると、リチウムイオンの挿入位置が不規則となり、リチウムイオンの挿入量を多くできるようになるので好ましい。通常、熱力学的に安定な結晶質では、正極活物質の構造内においてリチウムイオンをインターカレートできるサイトは、規則的な配列となりリチウム挿入位置は決まっていた。ところが、正極活物質としてアモルファス化した酸化物を用いると、リチウムイオンの挿入位置が不規則となって挿入できるリチウムイオン量を増加させることができるようになる。正極においてリチウムイオンを挿入できるサイトが増加するため、正極が高容量化される。したがって、リチウム電池を高エネルギー密度化することが可能になる。

【0024】このアモルファス化は、上記酸化物を粉末ターゲットとしてスパッタリングを行う方法、酸化物を液化した後急冷する方法、機械的に粉碎する方法(メカニカルアロイ)等とされる。本発明では、高融点の酸化物を使用するため、スパッタリング法の実施が好ましい。酸化物がアモルファス化されたことは、例えばX線回折分析を行い、シャープなピークが観察されないことで確認できる。

【0025】本発明のリチウム電池は、上記の正極と、負極と、電解質とで構成される。負極としては、金属リチウムやLi-Al、Li-Al-Mg、Li-C等のリチウム合金あるいはリチウムイオンをドープさせたポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリアセン等のリチウム含有化合物、また、リチウムイ

オンをドープさせたカーボン系材料等が使用できる。

【0026】前記したように、リチウム二次電池においては、負極としてリチウム系電極を用いた場合、リチウム金属電極は活性であるので充放電の繰り返しによってデンドライトが発生し易く、サイクル寿命が低下する。そこで、本発明では、上記正極に対応できる負極にデンドライトの発生を抑制できる処理を施すか、デンドライトの発生を抑止できる負極を使用することが好ましい。

【0027】本発明において、負極として上記リチウム系電極を用いる場合は、このリチウム系電極の表面にプラズマCVD法で形成されるリチウムイオン導電性の重合膜を形成するとデンドライトの発生を抑制できて好ましい。上記重合膜の形成材料としては、リチウムイオン導電性を示して金属リチウムと反応しにくい材料であればよく、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルシクロシロキサン、ケイ酸エチル等の重合によってポリシロキサンを形成するものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0028】また、本発明では、金属リチウム上にリチウムと合金化しうる金属とリチウムイオンとを電析させたリチウム系電極とするとデンドライトの発生を抑止できて好ましい。上記電析に使用するリチウムと合金化しうる金属としては、微粒子状のボロン、アルミニウム、銀、亜鉛、錫等が挙げられ、その粒径は100μm以下、好ましくは0.01~10μm程度が適当である。上記電析は、上記金属微粒子の任意量を添加分散させた電解液中に、電極形成用の金属リチウムを負極として、正極に他の適宜な電極を結線して、両極間に電圧を印加することとされる。上記金属の微粒子の分散量は、適宜に決定されるものであるが、通常リチウムイオン100原子あたり5~500原子、好ましくは50~300原子程度が適当である。上記電析によって、金属リチウム上には、リチウムイオンと金属微粒子が混在した電析層が形成される。この電析層の厚さは、印加電圧、電解時間等を変化させることによって、所望の厚さに調整できるが、本発明では、通常0.1~300μm、好ましくは5~50μm程度が適当である。

【0029】また、本発明では、上記負極として、リチウム系電極にかえて次に示す特定のカーボン系負極材を使用することができる。このカーボン系負極材を使用すると、二次電池におけるエネルギー密度を低下させることなくデンドライトを抑止できて好ましい。このカーボン系負極電極材としては、分子式C<sub>n</sub>(n≧60)で表される中空状炭素分子、X線解析におけるd<sub>002</sub>が3.37Å以上の有機物焼成体またはグラファイトが挙げられる。

【0030】上記中空状炭素分子は、図2に示すように、炭素原子同志が結合し閉じた系を形成した構造を有し、一般にフラーレンと称されるものである。同図にお

9

いて、(a)は、 $C_{60}$ のフラーレン、(b)は、 $C_{70}$ のフラーレンの構造を示すものである。本発明では、分子式 $C_n$  ( $n \geq 60$ )を満足し、かつ炭素原子同志が結合し閉じた系を形成した構造を有する中空状炭素分子であればいずれも使用できるが、とくに図2で示される炭素数が60、70を有するものが好適に使用できる。また、本発明では上記中空状炭素分子として、炭素原子数が異なる2種以上のものを組み合わせて使用することもできる。

【0031】また、前記有機物焼成体は、種々の有機化合物の熱分解または焼成炭化により得られるもので、具体的には、気相成長法炭素繊維、ピッチ系炭素質材料等である。上記気相成長法炭素繊維は、ベンゼン、メタン、一酸化炭素等の炭素化合物を遷移金属触媒等の存在下で気相熱分解させる等の方法により得られるものである。この気相成長法炭素繊維は、そのまま繊維状として用いてもよいが、粉碎して粉粒状として用いてもよい。また、上記ピッチ系炭素質材料としては、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ等の石油、炭素の熱分解により得られるピッチ、高分子重合体の熱分解により得られるピッチ、テトラベンゾフェナジン等の有機低分子化合物の熱分解により得られるピッチ等が挙げられる。また、上記グラファイトとしては、公知の天然または合成のものが使用できる。本発明では、上記有機物焼成体のうちX線解析における $d_{002}$ が3.37Å以上のものまたはグラファイトを使用する。

【0032】上記カーボン負極材は、粉碎等によって適当な粒径に調整され、結着剤と混合後、圧縮成形、ロール成形等の適当な方法で任意の形状、大きさに成形して使用される。

【0033】上記電解質としては、有機非水溶媒に溶解して十分なイオン伝導性を示すことが必要であり、少なくとも1イオンを有し、これと充電や放電時にそれ自身が電極反応を起こさないアニオンと組合せた電解質塩が使用される。この条件を満たすアニオンとしては、 $ClO_4^-$ のようなペルステッド酸アニオン、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ などのルイス酸アニオン、 $CF_3SO_3^-$ のような有機酸アニオンなどが挙げられる。電解液は上記電解質の1種または2種以上を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびこれらの混合物等の有機溶媒に溶解させて、通常、濃度0.1~3モル/リットルに調整して使用される。

【0034】本発明のリチウム二次電池において、負極としてリチウム系電極を用いた場合、上記電解液に不飽和ヘテロ環状化合物、芳香族炭化水素または飽和環状炭

10

化水素を添加すると、このリチウム系負極電極にデンドライトが発生することを抑制できるようになり好ましい。上記不飽和ヘテロ環状化合物としては、例えばチオフェン、ピロール、フラン等が挙げられる。また、芳香族炭化水素としては、例えばベンゼン、ナフタレン等が挙げられる。また、飽和環状炭化水素としては、例えばシクロヘキサン等が挙げられる。かかる添加物は、1種又は2種以上を用いることができ、その添加量は電解液における濃度に基づき0.1~10ml/lが適当である。上記添加量が0.1ml/l未満であると、デンドライト抑制に有効でなく、10ml/lを越えると、充放電効果が低下し好ましくない。

【0035】また、本発明のリチウム二次電池は高起電力であり高電圧で充電されるので、この高電圧充電によっても分解され難い電解液を使用することが好ましい。このような電解液としては、スルホランおよび/またはエチレンカーボネートと低粘度有機溶媒とを組合せたものが好適である。上記スルホランは、高誘電率(約44)、高分解電圧(6V)を有する粘度が約10cpsのものであり、またエチレンカーボネートは、高誘電率(約90)、高分解電圧(6V以上)を有する常温で固体のものであり、それぞれリチウムに対する電位窓をプラス側に広くする。低粘度の有機溶媒は、粘度が1cps以下のものが好ましく、スルホランやエチレンカーボネートを希釈して電解液の粘度を下げ、導電率を向上させる。この低粘度の有機溶媒としては、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等が挙げられ、特にイオン電導性に優れる炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等が好適に使用される。

【0036】上記混合溶媒のスルホランおよび/またはエチレンカーボネートと低粘度の有機溶媒の配合割合は、スルホランおよび/またはエチレンカーボネート20~80容量%、低粘度の有機溶媒80~20容量%、好ましくはスルホランおよび/またはエチレンカーボネート40~70容量%、低粘度の有機溶媒60~30容量%配合される。この場合、スルホランおよび/またはエチレンカーボネートの配合量が20容量%未満であると、電解質の分解電圧が十分に高くなり、また、誘電率も向上しないため好ましくない。また、スルホランおよび/またはエチレンカーボネートの配合量が80容量%を越えると、電解質の粘度が高くイオン電導性が低下するため好ましくない。

【0037】上記混合有機溶媒を使用すると、高電圧によっても電解質が分解することが抑制され、リチウム電池を高電圧で充電できるようになり、しかも充放電を多数回安定して繰り返すことが可能になる。なお、電解液におけるリチウム塩濃度は、電池の形態や性能などに応



じて適宜に決定されるが、通常は0.1~3モル/リットルに調製される。

【0038】リチウム電池の作製において、上記電解液はそのまま用いるか、または例えば適宜なポリマーや多孔質支持体中含浸させる固体電解質の形態、あるいはゲル状物質中含浸させるゲル状電解質の形態で使用され、その使用形態は任意である。

【0039】ポリマーフィルムに電解質を含有させてなる固体電解質の場合、ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド等、さらにこれらの誘導体、混合物、複合体等が挙げられる。固体電解質は、上記ポリマーに上記電解質を混合して常套手段でフィルムを成形することによって作製される。このとき、上記ポリマーフィルムを多孔質に成形した多孔質体とし、これに上記電解液を含浸させるようにしてもよい。

【0040】また、この多孔質支持体は、架橋された極性単位含有ポリマーからなる平均孔径が50 $\mu$ m以下、好ましくは0.01~10 $\mu$ mを有する多孔質体とすることが望ましい。この多孔質体の形成は、極性単位含有ポリマーと非極性ポリマーとを含有する複合ポリマーを、架橋剤の存在下に架橋処理した後、非極性ポリマーを除去することでなされる。固体電解質は、この多孔質体に電解液を含有させて得られる。

【0041】上記極性単位含有ポリマーとしては、エーテル基やヒドロキシル基などの極性単位を有するポリマーが用いられる。その種類については特に限定はないが、一般にはポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド・プロピレンオキシド共重合体、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール・アルキレンオキシド共重合体等が挙げられる。ポリビニルアルコール、ビニルアルコール・アルキレンオキシド共重合体におけるケン化度は、70%以上、好ましくは85%以上程度が適当である。用いる極性単位含有ポリマーの分子量は、架橋体とすることもあって特に限定されないが、複合ポリマーの調製性の点より一般には500万以下、好ましくは0.1万~100万程度が適当である。

【0042】非極性ポリマーとしては、極性単位含有ポリマーと相溶しないか相溶性に乏しいものが用いられる。一般にはイソプレンゴム、ポリブタジエン、ポリスチレンのような極性単位を有しない炭化水素系ポリマーや芳香族ポリマー等が用いられる。この非極性ポリマーの分子量は特に限定されないが、複合ポリマーの調製性や除去性等の点より一般には500万以下、好ましくは0.1万~100万程度が適当である。

【0043】複合ポリマーは、非極性ポリマーの選択的除去による多孔質体の形成が可能のように適宜な形で調製することができる。その例としては、極性単位含有ポリマーと非極性ポリマーとをロール等を介して混練する

方法、溶剤を介して攪拌混合する方法、ポリマー末端にカルボキシル基やアミノ基等の官能基を導入し、必要に応じ塩化銅のような金属系キレート化剤等により極性単位含有ポリマーと非極性ポリマーを分子末端の官能基を介して会合させる方法、特にマクロモノマー同士の会合によるブロック共重合体化方法等が挙げられる。ブロック共重合体化方法は、緻密な多孔質体の形成性の点より好ましい。

【0044】複合ポリマーにおける極性単位含有ポリマーと非極性ポリマーとの含有割合は、形成目的の多孔質電解質ベースにおける空隙率等により適宜に決定される。一般には、極性単位含有ポリマー100重量部あたり10~1000重量部、好ましくは20~500重量部、特に好ましくは30~200重量部の非極性ポリマーの含有割合とされる。

【0045】調製された複合ポリマーは、次にその極性単位含有ポリマーを架橋剤の存在下に架橋処理した後非極性ポリマーを除去する。これにより多孔質電解質ベースが得られる。したがって、複合ポリマーは、目的とする多孔質電解質ベースの形態に応じ適宜に成形して上記の架橋処理に供することができる。その成形形態は任意であるが、一般にはフィルムないしシート、あるいは不織布を得るための繊維等の形態とされる。ちなみにフィルムないしシートの形態とする場合、その厚さは適宜に決定することができるが、通常5mm以下、好ましくは10~1mm程度が適当である。

【0046】複合ポリマー中の極性単位含有ポリマーを架橋処理するための架橋剤は、例えば複合ポリマーの調製時や調製後の適宜な段階で添加してよいが、用いる架橋剤は後続の除去処理の点より可及的に非極性ポリマーを架橋させないものが好ましい。好ましい架橋剤の例としては、ジクミルパーオキシドのような有機過酸化物等が挙げられる。架橋剤の使用量は、極性単位含有ポリマー100重量部あたり、0.1~20重量部が一般的であるが、これに限定されない。

【0047】架橋処理後における複合ポリマー中の非極性ポリマーの除去処理は、例えば溶剤による抽出方法、二重結合を有する場合のオゾン分解方法、末端官能基を介して会合している場合の会合を解きうる溶剤による抽出方法等の適宜の方法で行うことができる。

【0048】固体電解質は、架橋処理された極性単位含有ポリマーからなる多孔質電解質ベースに電解質を含有させたものである。電解質を含有させるための処理は、例えば多孔質電解質ベースに電解質の溶液、特に有機溶媒溶液を含浸させて乾燥処理する方法等などにより行うことができる。

【0049】また、上記多孔質支持体としては、ガラスフィルタのようなセバレータを兼ねる支持体が挙げられ、電解液をこの多孔中に含浸または充填させて固体電解質として使用される。

13

【0050】また、本発明では、電解質としてゲル状物質に電解液を含有させてなるゲル状電解質とすることができる。この場合、ゲル状物質としては、ポリビニルアルコールのオルガノゲルやポリビニルアルコールとポリエチレンオキシドとの組成物又は／およびビニルアルコールとエチレンオキシドとの共重合体からなるオルガノゲルが使用される。

【0051】オルガノゲルの形成に用いるポリビニルアルコールとしては、重合度が500～5000（重量平均分子量2.2万～22万）、就中1000～3000 10で、ケン化度が80%以上、就中85～99%のものが好ましく用いられる。重合度が低すぎると結晶性が高くてゲル化しにくく、高すぎると溶液粘度の増大で均質なオルガノゲルが形成されにくい。またケン化度が80%未満では酢酸残基による立体障害で凝集性に乏しくてゲル化しにくい。ゲル化用溶液におけるポリビニルアルコールの濃度は、30重量%以下、就中10～20重量%が好ましい。

【0052】ポリエチレンオキシドとしては、特に限定はなく一般には重量平均分子量が約200万以下、就中 1万～100万のものが用いられる。ポリエチレンオキシドの使用割合は、適宜に決定してよく一般にはポリビニルアルコール100重量部あたり、1～3000重量部、就中10～1000重量部、特に30～300重量部である。本発明においては、全体としての重量平均分子量が約50万となる混合ポリマーとしても実用上充分なオルガノゲルを得ることができる。

【0053】ビニルアルコール・エチレンオキシド共重合体としては、ゲル化の点より重量平均分子量が2万～50万で、共重合体における酢酸ビニル単位の含有率が 20%以下、就中15%以下のものが好ましい。ビニルアルコール単位（酢酸ビニル単位を含む）の含有割合は、エチレンオキシド単位100あたり1～3000、就中10～1000、特に30～300が一般的である。本発明においては、前記の混合ポリマーの場合と同様、重量平均分子量が約50万の場合にも実用上充分なオルガノゲルを得ることができる。ビニルアルコール・エチレンオキシド共重合体の形態は任意で、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。 30

【0054】ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド及びビニルアルコール・エチレンオキシド共重合体を併用する場合、ビニルアルコール単位（酢酸ビニル単位を含む）及びエチレンオキシド単位に基づき上記した混合ポリマーに準じた組成割合とすることが好ましい。なおビニルアルコール・エチレンオキシド共重合体は、均質なオルガノゲルを得やすく、高分子量による長い分子鎖を介した分子間の絡まりで強靱なオルガノゲルを得やすい点より特に好ましく用いうる。

【0055】オルガノゲルの形成は、例えばポリマー 50

14

（ポリビニルアルコール単独、ポリビニルアルコールとポリエチレンオキシドの混合ポリマー又は／及びビニルアルコール・エチレンオキシド共重合体、以下同じ）の水溶液に凍結・融解、凍結・乾燥、急冷等の処理を施して含水ゲルを得、それを乾燥して有機溶媒に浸漬し水と有機溶媒を置換することにより行うことができる。含水ゲルのオルガノゲルへの置換は、水素イオンよりも還元されにくい金属イオンの伝導体の作製に際し、含水ゲルでは水の電気分解が優先されるために電解質として機能しないことによる。

【0056】またジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンの如き極性の強い有機溶媒にポリマーを溶解させて放置する方法によってもオルガノゲルを形成することができる。この場合にはオルガノゲルを直接形成できる利点がある。ただしイオン伝導度の向上等を目的としてプロピレンカーボネートなど他の有機溶媒と置換することもできる。前記方法によるオルガノゲルは、架橋剤を用いた光照射や加熱によるものに比べ未反応の架橋剤を含有しないので耐久性ないし耐電氣的劣化性等に優れる利点を有している。

【0057】上記の方法においては、30重量%以下、就中10～20重量%のポリマー濃度とすることが好ましい。一方、ポリマーの水溶液又は有機溶媒溶液にアルカリ金属塩、遷移金属塩又は／及びかかる有機溶媒に対し難溶性の金属水酸化物を添加することでゲル化を促進でき含水ゲルやオルガノゲルの製造効率をあげることができる。また当該溶液に難溶性の金属水酸化物を生成する他種の金属塩を添加して水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ溶液中に浸漬する方式によってもゲル化を促進することができる。後者の場合には、金属塩添加液を開口容器に入れてアルカリ溶液中に浸漬することで所望形態のゲル化体を形成することができる。

【0058】ちなみに前記のゲル化促進剤の具体例としては、ナトリウム、カリウム、リチウムの如きアルカリ金属のハロゲン化物や水酸化物、鉄、銅、ニッケル、クロム、チタン、モリブデン、タングステンの如き遷移金属のハロゲン化物や水酸化物、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化クロム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムの如き有機溶媒に対し難溶性の金属水酸化物、鉄、銅、クロム、カルシウム、マグネシウムの如き難溶性の金属水酸化物を生成する金属の塩化物等のハロゲン化物などがあげられる。

【0059】ゲル化促進剤の使用量は、ポリマー100重量部あたり200重量部以下、就中5～150重量部、特に20～100重量部が一般的である。なおゲル化促進剤として遷移金属からなる塩を用いた場合には、得られるオルガノゲルの強靱性も向上させうる利点がある。

【0060】従って電解質の使用量は、他のゲル化促進

剤の併用の有無により適宜に決定されることとなり、上記したゲル化促進剤として機能する分に加えて、ポリマーのゲル中に電解質として残存してイオン伝導に寄与する分が加えられる。ちなみにリチウム塩をゲル化促進剤を兼ねる電解質として使用した場合には、ポリマーが有するヒドロキシル基に対して1/20倍以上（原子比）のリチウム塩の使用でイオン伝導体としての特性が発揮される。

【0061】本発明においてゲル状電解質に含有させる電解質量（イオン伝導寄与分）は、目的とするイオン伝導度等に応じて適宜に決定され、一般にはポリマーに基づきその100重量部あたり100重量部以下、就中5～50重量部とされる。

【0062】ゲル状電解質は、ポリビニルアルコールの含水ゲルをオルガノゲルに置換する際にその有機溶媒に電解質を含有させる方法、オルガノゲルにおける有機溶媒を電解質を含有する有機溶媒で置換する方法、または上記方法でポリビニルアルコールの含水ゲルまたはオルガノゲルを形成する際に、そのポリビニルアルコール溶液に電解質を配合する方法等で調製される。上記の場合には、ポリビニルアルコールの含水ゲルまたはオルガノゲルの形成とともにゲル状電解質が得られる。なお、含水ゲルの場合には、溶媒の置換操作で電解質を保持させたままオルガノゲルとすることができる。

【0063】なお、前記方法において加える電解質が、例えばリチウム塩のようなゲル化促進剤としても機能する場合、その分はイオン伝導に寄与しないので、得られるポリの含水ゲルまたはオルガノゲル中に電解質のリチウムイオンが所望のイオン伝導に寄与しうる量存在するように調整することが好ましい。

【0064】本発明では、上記固体電解質またはゲル状電解質は、任意の形態に形成できるが、通常はフィルム、シート等の形態とされる。この場合、その厚さは適宜決定されるが、通常は500μm以下、好ましくは1～100μm程度が適当である。なお、上記ゲル状電解質は、実用に際しては、必要に応じて例えば数時間の減圧乾燥等の方法によって、過剰の有機溶媒を除去して滲出しが生じないように調製することが好ましい。

【0065】上記ゲル状電解質によれば、ポリビニルアルコールまたはビニルアルコールとエチレンオキシドとを成分とするオルガノゲルは、ゴム状の性質を示して実用上十分な引っ張り、曲げ、振じれ等の機械的強度を有し、薄膜形成も容易で柔軟で変形性に優れるフィルムやシートを容易に形成できる。また、ゲル状態であるので、固体状態よりもポリビニルアルコールの結晶性が低下すること、さらにビニルアルコール成分による優れたリチウムイオンの溶解性と、エチレンオキシド成分による活発なセグメント運動を介した優れたリチウムイオンの電導性を有すること、さらに上記両成分の併用により結晶性が低下してアモルファス性が向上することなどが

ら、このゲル状電解質を用いると、電極との良好な密着性を示しイオン電導度を向上させることができる。

【0066】本発明では、上記正極、負極および電解質とを、例えば図1に示す構成に組立てリチウム二次電池を作製する。同図において、Dはリチウム二次電池で、正極2と負極1との間にセパレータ3を介在させ、上記正極2の外側面に形成した集電体4aに圧接する正極缶6と、負極1の外側面に形成した集電体4bに圧接する負極キャップ5とを絶縁体7で封止した構成となっている。なお、リチウム二次電池では、正極、セパレータ（あるいは固体電解質）、負極等をシート状に形成してロール状に巻く構成とすると、さらに高容量にできるようになり好ましい。

【0067】

【作用】本発明では、イオン半径が小さい遷移金属よりも式量の小さいリンを有する化合物が含有される正極活物質を用いるので、この正極活物質から作製される正極は、軽量化でき単位重量当りにL1イオンの取込み量が多くなる。また、上記正極活物質をアモルファス化して用いると、L1イオンを挿入できるサイトが増加するようになる。また、正極に、空隙率が25～60%の空隙を形成するようにすると、正極は単位体積当りにL1イオンの取込み量が多くなる。このように、高容量の正極が作製できるので、この高容量の正極を用いるはリチウム電池は、単位体積・重量当りに取り込むLi<sup>+</sup>量が多くなり高エネルギー密度化される。

【0068】また、上記正極活物質を特定の粒径、BET比表面積に調製し、また、導電材料および結着剤を上記複合酸化物質の粒径に対し特定の粒径に調製して正極を作製するようにすると、正極に均一な空隙が形成されるようになり、割れや欠損の発生が抑制されて成形性が向上する。さらに均一な空隙が形成されるので、リチウム電池の放電電圧のバラツキを抑制できるようになる。

【0069】また、負極としてカーボン系負極電極を用いるようにすると、デンドライト発生による負極の劣化や内部短絡などが防止できるようになる。

【0070】また、電解質としてスルホランおよび/またはエチレンカーボネートと低粘度の有機溶媒とを含有する混合溶媒にリチウム塩を溶解させた電解質を用いると、リチウム電池の充電時の高電圧による電解質の分解が抑制できるようになる。

【0071】さらに、金属塩の有機溶媒溶液に不飽和ヘテロ環状化合物、芳香族炭化水素又は飽和環状炭化水素を添加した電解質とを用いると、リチウム系電極よりなる負極にデンドライト発生が抑制できるようになり、負極の劣化や内部短絡等が防止できる。

【0072】

【実施例】以下、実施例を示し本発明をより具体的に説明する。なお、本発明がこれに限定されるものでないことは言うまでもない。

## 実施例1

(正極活物質の製造) 炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトとリン含有率85%のリン酸水溶液とを、原子比で  $Li : Co : P = 2 : 1 : 1$  となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い、酸化物質を製造した。この酸化物質を、粉末X線回折測定してJCPDSカードにおいて同定を行ったところ、リチウムのリン酸塩とリチウム・コバルトのリン酸塩およびコバルト酸化物との混合物からなり、リチウム1モルに対してコバルトが0.5モル、リンが0.5モル含有されたものであった。

(正極の製造) 上記混合物を粉碎して粒径20μm以下に調製した正極活物質8重量部と、アセチレンブラック1重量部と、テフロン粉末1重量部とを十分に混合して正極合剤を調製した。ついで、この正極合剤100mgをニッケルメッシュ上にプレス成形して、直径20mm、厚さ1.0mmの円板状正極を作製した。

(負極の製造) 厚さ1.0mmの金属リチウムシートを、直径20.0mmに打ち抜き、片面にニッケルメッシュを圧着して円板状負極を作製した。

(セパレータの作製) 厚さ0.5mmの多孔性ポリプロピレンフィルムを、直径25.0mmに打ち抜き、円板状セパレータを作製した。

(電解質の調製) 含水量を50ppm以下に調製したプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合物に、1モル/リットルの過塩素酸リチウムを溶解して電解液を調製した。

(リチウム電池の作製) 上記作製した正極、負極およびセパレータを、図1に示すように、正極2の外側面に形成した集電体4aに圧着するステンレス製缶6と、負極1の外側面に形成した集電体4bに圧着するステンレス製キャップ6を取り付け、前記電解液を上記正極缶7と負極キャップ6とで形成される容器内に注入した後、ガスケット7で封止してリチウム電池Dを作製した。

## 【0073】実施例2～3

実施例1において、炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトとリン含有率85%のリン酸とを、表2に示す原子比にかえる以外はすべて同様にして酸化物質を製造した。得られた酸化物を粉末X線回折測定し同定したところ、いずれもリチウムのリン酸塩とリチウム・コバルトのリン酸塩およびコバルト酸化物との混合物からなり、実施例2のものは、リチウム1モルに対してコバルトが0.4モル、リンが1.6モル、実施例3のものは、リチウム1モルに対してコバルトが1.6モル、リンが0.4モルであった。上記酸化物を粉碎して粒径20μm以下に

調製し、これを正極活物質として実施例1と同様にそれぞれ正極合剤を調製した後、正極を作製した。この正極と、実施例1と同様にして作製した負極、セパレータおよび電解液を用いて、リチウム電池を作製した。

## 【0074】比較例1

実施例1において、炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトとを、原子比で  $Li : Co = 1 : 1$  となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い酸化物質を製造した。この酸化物質を粉末X線回折測定し同定したところ、JCPDSカードNO. 16-427に相当し、 $LiCoO_2$  相の存在が確認できた。この酸化物質を正極活物質とする以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

## 【0075】比較例2

実施例1において、炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトと塩基性炭酸ニッケルとを、原子比で  $Li : Co : Ni = 1 : 0.5 : 0.5$  となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い酸化物質を製造した。この酸化物質を粉末X線回折測定し同定したところ、JCPDSカードNO. 16-427に相当し、 $LiCoO_2$  と同じ結晶構造の存在が確認できた。この酸化物質を正極活物質とする以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

## 【0076】比較例3

実施例1において、炭酸コバルトと炭酸リチウムとリン酸リチウムとを用い、モル比で  $Li : Co : P = 1 : 1.5 : 1 : 0.05$  になる量とする以外は、実施例1と同様にして酸化物質を製造した。この酸化物質を粉末X線回折測定し同定したところ、JCPDSカードNO. 16-427に相当し、 $LiCoO_2$  相の存在が確認できた。この酸化物質を正極活物質とする以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

## 【0077】比較例4

実施例1において、水酸化リチウムと炭酸コバルトと五酸化リンとを用い、モル比で  $Li : Co : P = 1 : 0.8 : 0.2$  になる量とする以外は、実施例1と同様にして酸化物質を製造した。この酸化物質を粉末X線回折測定し同定したところ、JCPDSカードNO. 16-427に相当し、 $LiCoO_2$  相の存在が確認できた。この酸化物質を正極活物質とする以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

## 【0078】

## 【表2】

	正 極 合 剤						
	正 極 活 物 質					導電材料	結着剤
	原 子 比				配 合 量 (mg)		
	Li	Co	Ni	P		アセチレン ブラック (mg)	PTFE (mg)
実施例 1	1	0.5	—	0.5	80	10	10
実施例 2	1	0.4	—	1.6	80	10	10
実施例 3	1	1.6	—	0.4	80	10	10
比較例 1	1	1	—	—	80	10	10
比較例 2	1	0.5	0.5	—	80	10	10
比較例 3	1.15	1.0	—	0.05	80	10	10
比較例 4	1	0.8	—	0.2	80	10	10

但し、PTFEは、ポリテトラフルオロエチレンである。

【0079】上記実施例1～3および比較例1～4で作製した各リチウム電池を、0.5mAの定電流で充電を行った後、放電と充電とを繰り返して、その放電容量およびサイクル数における放電電気を測定したところ、各\*

\*放電特性は表3に示す結果となった。

【0080】

【表3】

	放 電 特 性				サ イ ク ル 特 性					
	放 電 電 圧 (V)				サ イ ク ル 数 (mAh)					
	初期値	10時間	20時間	30時間	初期値	20回目	40回目	60回目	80回目	100回目
実施例1	4.7	4.4	4.4	4.0	16.5	14.8	14.2	13.3	12.4	12.0
実施例2	4.9	4.5	4.4	4.0	17.0	16.0	15.3	14.1	13.3	12.8
実施例3	4.6	4.3	4.3	3.9	15.5	14.4	13.5	12.3	11.2	10.1
比較例1	4.4	4.0	3.9	—	12.0	6.4	5.7	5.0	4.5	4.0
比較例2	4.5	3.6	3.6	—	13.5	7.1	6.5	6.4	5.8	5.2
比較例3	4.3	4.0	3.9	—	12.1	6.6	5.8	5.5	5.0	4.8
比較例4	4.5	4.1	3.8	—	12.3	9.0	8.5	8.4	8.1	7.2

【0081】この表3から明らかなように、実施例のリチウム電池は、比較例のものに比べていずれも放電電圧が高く、初期放電容量が大きい高エネルギー密度を有し、さらにサイクル特性に優れるものであった。

【0082】実施例4

炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトと塩基性炭酸ニッケルとリン含有率85%のリン酸とを、原子比でLi : Co : Ni : P = 1 : 0.3 : 0.3 : 0.4となる量を

それぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で900℃、24時間加熱処理を行い酸化物質を製造した。得られた酸化物質を粉末X線回析測定し同定したところ、リチウムのリン酸塩とリチウム・コバルト・ニッケルのリン酸塩およびコバルト・ニッケル酸化物とを含有する混合物からなり、リチウム1モルに対するコバルト量、ニッケル量およびリン量は表4に示す通りであった。上記各混合物を粉碎して粒径約20μm以下に調製してこれを正極活物質とし、実施例1と同様にして正極合剤を調製した後、正極を作製した。この正極と、実施例1と同様にして作製した負極、セパレータおよび電解液を用いて、リチウム電池を作製した。

#### 【0083】比較例5

炭酸リチウム、酸化コバルト、酸化第2スズ、五酸化リンをそれぞれ原子比でLi:Co:Sn:P=1.01:0.95:0.04:0.002となるように混合し、650℃で5時間仮焼した後、空气中で850℃、12時間加熱処理を行い酸化物を製造した。この酸化物\*

\*を粉末X線回測定し同定したところ、JCPDSカードNO. 16-427に相当し、LiCoO<sub>2</sub>相の存在が確認できた。上記酸化物質を正極活物質とする以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

#### 【0084】実施例5～6

上記実施例4において、炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトと塩基性炭酸ニッケルとリン酸との配合量を、表4に示す原子比にかえる以外はすべて同様にして酸化物を製造した。得られた酸化物を粉末X線回析し同定したところ、実施例5では、リチウムのリン酸塩とリチウム・コバルト・ニッケルのリン酸塩およびコバルト・ニッケル酸化物とを含有する混合物、実施例6では、さらにリチウム・コバルト・ニッケル酸化物が含有された混合物からなり、リチウム1モルに対するコバルト、ニッケルおよびリンのモル数は表4に示す配合比と変わらなかった。

#### 【0085】

【表4】

	正 極 合 剤						
	正 極 活 物 質					導電材料 アセチレン ブラック (mg)	結着剤 PTFE (mg)
	原 子 比				配合量 (mg)		
	Li	Co	Ni	P			
実施例 4	1	0.3	0.3	0.4	0	10	10
実施例 5	1	0.2	0.2	0.6	80	10	10
実施例 6	1	0.4	0.4	0.25	80	10	10
比較例 5	1.01	0.95	0.04 *	0.002	80	10	10

但し、\*はSnの原子比を示す。

PTFEは、ポリテトラフルオロエチレンである。

【0086】上記各混合物を粉碎して粒径20μm以下に調製してこれを正極活物質とし、実施例1と同様にして正極合剤を調製した後、正極を作製した。この正極と、実施例1と同様にして作製した負極、セパレータおよび電解液を用いて、リチウム電池を作製した。

【0087】上記実施例4～6および比較例5で作製し

た各リチウム電池を、0.5mAの定電流で充電を行った後、放電と充電（1サイクル）とを繰り返して、その放電容量およびサイクル数における放電電気を測定したところ、各放電特性は表5に示す結果となった。

#### 【0088】

【表5】

	放 電 特 性				サ イ ク ル 特 性					
	放 電 電 圧 (V)				サ イ ク ル 数 (mAh)					
	初期値	10時間	20時間	30時間	初期値	20回目	40回目	60回目	80回目	100 回目
実施例 4	4.5	4.3	4.3	3.9	17.0	16.0	14.8	14.7	13.9	13.1
実施例 5	4.6	4.4	4.4	4.0	18.2	17.3	15.1	14.2	14.0	13.5
実施例 6	4.5	4.2	4.2	3.8	16.2	15.9	14.5	14.0	13.5	12.7
比較例 5	4.4	3.9	3.9	—	12.3	9.4	8.3	7.9	7.3	6.5

【0089】この表5から明らかなように、実施例のリチウム電池は、比較例のものに比べていずれも放電電圧が高く、初期放電容量が大きい高エネルギー密度を有し、さらにサイクル特性に優れるものであった。

#### 【0090】実施例7

酸化リチウム、酸化コバルトおよび五酸化リンの粉末を、原子比で $Li : Co : P = 2 : 1 : 1$ となる量をそれぞれ秤量し、これを乳鉢で十分に粉碎混合した。この混合物を粉末ターゲットとし、 $Ar/O_2 = 1/1$ のスパッタガスを用いて、rfパワー50W、スパッタガス圧 $1 \times 10^{-2}$  Torrでスパッタリングしてステンレス基板上に堆積させた。ついで、この堆積物を集め、ボールミルにより粉碎して、平均粒径 $5 \mu m$ の正極活物質を製造した。この正極活物質をX線回析測定したところ、シャープなピークは観察されず、アモルファス化がなされたことが確認された。上記アモルファス化正極活物質を用いる以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。

#### 【0091】実施例8

実施例7で調製される酸化リチウム、酸化コバルトおよび五酸化リンの粉碎混合物を、アルミナ製のつぼ中で $500^\circ C$ で加熱熔融した後、回転ロール上に噴射し急冷\*

\*した後、ボールミルにより粉碎して、平均粒径 $5 \mu m$ の正極活物質を製造した。この正極活物質をX線回析測定したところ、シャープなピークは観察されず、アモルファス化がなされたことが確認された。上記アモルファス化正極活物質を用いる以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。

#### 【0092】実施例9

実施例7で調製される酸化リチウム、酸化コバルトおよび五酸化リンの粉碎混合物を、高速振動ミルを用いたメカニカルアロイングにより処理して、平均粒径 $5 \mu m$ の正極活物質を製造した。この正極活物質をX線回析測定したところ、シャープなピークは観察されず、アモルファス化がなされたことが確認された。上記アモルファス化正極活物質を用いる以外はすべて実施例1と同様にして、リチウム電池を作製した。

【0093】上記の各リチウム電池を、 $0.5 mA$ の定電流で充電を行った後、放電と充電（1サイクル）とを繰り返して、その放電の電気量を測定したところ、表6に示す通りであった。

#### 【0094】

#### 【表6】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
放電容量 (mAh)	20.5	19.7	20.1

#### 【0095】実施例10

実施例1において、正極活物質をさらにボールミルで24時間粉碎し、平均粒径を約 $0.5 \mu m$ 、BET比表面積 $5 m^2/g$ に調製した。この正極活物質を用いる以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム電池を20個作製した。

#### 【0096】実施例11～12

上記実施例10において、ボールミルによる粉碎時間を 50

調節して正極活物質の平均粒径およびBET比表面積を表7に示すように変えた以外はすべて同様にしてリチウム電池を各20個作製した。

【0097】上記実施例10～12のリチウム電池を、前記と同様に充電してからそれぞれの放電容量を測定したところ、表7に示す結果が得られた。ただし、表中の数値は平均値である。

#### 【0098】

【表7】

		正極活物質	放 電 容 量 (mAh)			
		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	最大値	最小値	平均値
実 施 例	10	0.5	5	17.5	17.0	17.5
	11	5.0	1	17.2	16.1	16.5
	12	0.01	800	17.7	17.1	17.5

## 【0099】実施例13

実施例1において、平均粒径約 $10\mu\text{m}$ に調製した正極活物質80重量部と、ボールミルにて二次凝集体の平均粒径を $1.0\mu\text{m}$ に調製したアセチレンブラック10重量部と、懸濁重合法によって得られる粉末を分粒して二次凝集体の平均粒径を $1.0\mu\text{m}$ に調製したテフロン粉末10重量部とを十分に混合して正極合剤を調製し、実施例1と同様にして正極を20個成形した。正極に生じる割れや欠損部の有無を目視で判定したが、いずれの正極にも割れや欠損部はみられず、成形率は100%であった。この正極を用いる以外はすべて実施例1と同様に\*

\*してリチウム電池を20個作製した。

## 【0100】実施例14～16

実施例13において、アセチレンブラックおよびテフロン粉末の粒径を表8に示すように調製した以外はすべて同様にして、正極を20個成形した。得られた正極に生じる割れや欠損部の有無を目視で判定したところ、表8に示す結果であった。この正極を用いる以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム電池を20個作製した。

## 【0101】

## 【表8】

		平 均 粒 径 ( $\mu\text{m}$ )			
		正極活物質	アセチレン ブラック	P T F E オロエチレ	成形率 (%)
実 施 例	13	10	1.0	1.0	100
	14	10	50.0	50.0	100
	15	10	0.2	0.2	90
	16	10	200	200	85

【0102】上記実施例13～16の各リチウム電池を、0.5mAの定電流で充電を行った後、放電と充電とを繰り返して、その放電の電気量を測定してグラフにプロットしたところ、いずれも図3に示す曲線の幅内に入り、また、サイクル特性を測定し同様にしてグラフにプロットしたところ、図4に示す曲線の幅内に入るもので

あった。

【0103】これらの図から明らかなように、実施例のリチウム電池は、いずれも放電電圧が高く、初期放電容量が大きく高エネルギー密度を有し、さらにサイクル特性に優れるものであった。

## 【0104】実施例17



27

実施例1において、プレス成形した正極をさらに焼成条件をかえて焼成し、20～80%の間で10%毎に変量した空隙率を有する正極を作製した。なお、空隙率はピクノメータで密度を測定した値と、かさ密度から算出した。上記リチウム電池を各20個作製し、前記実験例と同様に充電を行った後、放充電を繰り返してリチウム電池の放電容量を測定したところ、図5に示す結果が得られた。

#### 【0105】実施例18

実施例1において、負極として真密度 $2.05\text{g/cm}^3$ 、 $d_{002} = 3.48\text{\AA}$ のピッチコークスを乳鉢で粉碎して粒径 $20\mu\text{m}$ 以下にしたもの80重量部にテフロン20重量部を加えて十分に混合し、この混合物200mgをニッケルメッシュ上にプレス成形して、直径20mm、厚さ1.0mmの円板状負極を用いる以外はすべて同様の方法でリチウム電池を作製した。上記構成の試験用リチウム二次電池を用いて、0.5mAの定電流で充電を行った後、上限電圧4.7V、下限電圧2.8Vに設定して充放電を繰り返した。この充放電における放電容量に対する放電電圧は、図6に示す通りであった。また、この充放電を300回繰り返した後、この試験用リチウム二次電池を解体して負極表面を観察したところ、デンドライトの成長や保護膜の形成等は確認されなかった。この後、再度試験用リチウム二次電池を組立てて、さらに500回充放電を繰り返し上記と同様に負極表面を観察したが、何ら異常は確認されなかった。

#### 【0106】実施例19

上記実施例18において、ピッチコークスの焼結体からなる負極にかえて、図2に示される構造を有するフラーレン( $\text{C}_{60}$ )から作製された負極を用いる以外は全く同様に試験用リチウム二次電池を作製した。上記構成の試験用リチウム二次電池を用いて、前記実験例と同様に充電した後、充放電を繰り返した。この充放電における放電容量に対する放電電圧は、図6に示す通りであった。また、この充放電を300回繰り返した後、この試験用リチウム二次電池を解体して負極表面を観察したところ、デンドライトの成長や保護膜の形成等は全く確認

28

されなかった。この後、再度試験用リチウム二次電池を組立てて、さらに500回充放電を繰り返し上記と同様に負極表面を観察したが、何ら異常は確認されなかった。

#### 【0107】実施例20～21

実施例18において、実施例2～3において調製した正極活物質を用いる以外は全く同様に試験用リチウム二次電池を作製した。上記構成の試験用リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様にして充放電を繰り返した。この充放電における放電容量に対する放電電圧は、実施例18とほぼ同じであった。また、この充放電を300回繰り返した後、この試験用リチウム二次電池を解体して負極表面を観察したところ、いずれも何ら異常は確認されなかった。

#### 【0108】実施例22

実施例1において、下記の電解液を用いる以外はすべて同様にしてリチウム電池を作製した。含水量50ppm以下になるように脱水、精製したスルホラン（誘電率44、分解電圧6V）と1,2-ジメトキシエタンとを体積比1:1になるように混合した混合有機溶媒に、200℃で24時間真空乾燥した過塩素酸リチウムを1モル/リットル溶解して電解液を調製した。

#### 【0109】実施例23～24

上記実施例22において、スルホランの配合量を表9に示すように変量して電解液を調製する以外は全て同様にして、それぞれ試験用リチウム電池を作製した。

#### 【0110】実施例25～26

上記実施例22において、電解液の組成を表9に示すようにかえる以外はすべて同様にしてそれぞれ試験用リチウム電池を作製した。

【0111】上記実施例22～26の試験用リチウム電池を用いて、制限電圧を充電時5V、放電時3Vに設定して充放電を繰り返した。この充放電の初期、50回目および100回目における電池内部の圧力を測定したところ、表9に示す結果が得られた。

#### 【0112】

【表9】

		混 合 有 機 溶 媒		混合有機溶媒中のスルホラン含有量(体積%)	電池内部の圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )		
					充放電サイクル(回)		
					0	50	100
実施例	22	スルホラン	1,2-ジメトキシエタン	50	1.2	2.0	2.5
	23	スルホラン	1,2-ジメトキシエタン	20	1.2	3.1	3.5
	24	スルホラン	1,2-ジメトキシエタン	80	1.2	2.0	2.2
	25	スルホラン	炭酸ジエチル	50	1.2	2.3	2.9
	26	スルホラン	ジエチルエーテル	50	1.2	2.4	2.7

【0113】上記表9から明らかなように、リチウム電池の充放電を繰り返しても、実施例のリチウム電池は、電池内部の圧力増加が大幅に抑制されるものであった。

#### 【0114】実施例27

上記実施例22において、有機溶媒として、スルホラン、1,2-ジメトキシエタンおよびエチレンカーボネートを50:40:10の容積比で混合してなる混合溶媒を使用した電解液とする以外はすべて同様にしてリチウム電池を作製した。

#### 【0115】実施例28~30

実施例27において、各有機溶媒の配合割合を表10に示すように変量させた混合溶媒を使用して電解液とする以外はすべて同様にしてリチウム電池を作製した。

【0116】上記実施例27~30で作製した各試験用リチウム電池を用いて、前記と同様にして充電してから充放電を繰り返し、充放電時の電池内部の圧力変化および50回目、100回目における充放電の初期値に対する割合を調べた結果、表10に示す通りであった。

#### 【0117】

#### 【表10】

充放電の回数	電池内部圧(kgf/cm <sup>2</sup> )			充放電効率(%)	
	0	50	100	50	100
実施例27	1.2	2.0	2.5	91	90
実施例28	1.2	2.5	2.9	97	95
実施例29	1.2	2.2	2.6	95	92
実施例30	1.2	1.8	2.2	89	87

【0118】上記表10から明らかなように、充放電を繰り返しても、実施例でえられるリチウム電池は、電池内部の圧力増加が大幅に抑制されるものであった。

#### 【0119】実施例31

実施例1において、電解液にチオフェンを0.01ml/1の割合で添加した電解液を用いる以外はすべて同様にしてリチウム電池を作製した。

#### 【0120】実施例32~36

実施例31において、電解液に添加する化合物およびその添加量を表11に示すようにかえる以外はすべて同様にしてリチウム電池を作製した。

【0121】上記実施例31~36で作製した各試験用リチウム電池を用いて、前記実施例と同様に充電したのち放充電を繰り返してサイクル特性を調べた結果、表11の通りであった。

#### 【0122】

#### 【表11】

繰返回数	充放電効率 (%)					放電容量 (%)				
	1	50	100	200	300	1	50	100	200	300
実施例31	98	95	93	92	90	100	92	88	81	72
実施例32	100	98	97	95	92	100	97	94	88	76
実施例33	99	99	96	93	91	100	97	93	84	74
実施例34	99	96	96	94	90	100	94	92	86	73
実施例35	100	99	99	96	95	100	98	95	90	83
実施例36	100	97	96	94	93	100	96	93	87	79

【0123】上記表11から明らかなように、充放電を繰り返しても、実施例でえられるリチウム電池は、リチウム系電極からなる負極にデンドライトが成長しにくく、サイクル寿命に優れるものであった。

#### 【0124】実施例37

実施例1において、電解液にかえて電解質を含有させた下記のゲル状電解質を使用する以外はすべて同様にしてリチウム電池を作製した。重合度1400、ケン化度95%のポリビニルアルコール20重量部をジメチルスルホキシド80重量部に溶解させ、その溶液にLiClO<sub>4</sub> 30重量部を加えて加熱下に攪拌し、LiClO<sub>4</sub>の溶解で粘度が急激に上昇したのちガラスシャーレ内に展開して放置し、約20時間後にシリコンゴム状の挙動を示すオルガノゲルからなる厚さ100μmの電解質シートを得た。このシートを直径25.0mmに打ち抜いてシート状固体電解質を作製した。このシート状固体電解質のイオン伝導度をインピーダンス測定したところ、4.5/10<sup>3</sup> S/cmという優れた値を示した。この固体電解質は、セバレータを兼ねるものである。

#### 【0125】実施例38

重合度1400、ケン化度95%のポリビニルアルコール

\*ル10重量部と、重量平均分子量6万のポリエチレンオキシド1重量部をジメチルスルホキシド50重量部に溶解させ、その溶液にLiClO<sub>4</sub> 12重量部を加えて加熱下に攪拌し、LiClO<sub>4</sub>の溶解で粘度が急激に上昇したのちガラスシャーレ内に展開して放置し、約10時間後にシリコンゴム状の挙動を示すオルガノゲルからなる電解質シートを得た。上記シートを真空ポンプによる減圧下、60℃で2時間乾燥させて厚さ150μmの滲出しを生じない状態とした。このシートを直径25.0mmに打ち抜いてシート状固体電解質を作製した。このシート状固体電解質のイオン伝導度をインピーダンス測定したところ、4.0/10<sup>3</sup> S/cmという優れた値を示した。この固体電解質は、セバレータを兼ねるものである。

【0126】上記実施例37～38で作製した各試験用リチウム電池を用いて、前記実施例と同様にして充電した後、充放電を繰り返してサイクル特性を調べた結果、表12の通りであった。

#### 【0127】

【表12】

繰返し回数	充放電効率 (%)					放電容量 (%)				
	1	50	100	200	300	1	50	100	200	300
実施例37	95	94	94	92	90	100	93	88	83	75
実施例38	95	94	93	91	90	100	90	85	80	76

【0128】上記表12から明らかなように、リチウム電池の充放電を繰り返しても、サイクル寿命に優れるものであった。

#### 【0129】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、

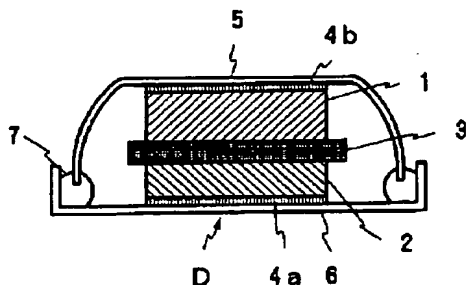
高容量の正極が作製できるので、リチウム二次電池は、正極の単位体積・重量当りのLiイオンの取込み量を増加でき、高エネルギー密度化される。また、正極に均一な空隙が形成され、リチウム電池の放電電圧のバラツキを抑制でき、また、正極の成形性が向上して割れや欠損

33

の発生が抑制されるようになる。また、上記正極に対応する特定のカーボン系負極材を組合わせて使用するので、デンドライトの発生が見られず、充放電の繰返しによっても放電容量の低下が非常に少なくサイクル寿命に優れるリチウム二次電池が得られる。また、電解液として、少なくともスルホランおよび／またはエチレンカーボネートと低粘度の有機溶媒とを含有する混合溶媒を用いるので、リチウム電池の充電時の高電圧によって電解質が分解されず、サイクル寿命に優れるリチウム二次電池が得られる。さらに、不飽和ヘテロ環状化合物、芳香族炭化水素又は飽和環状炭化水素を添加した電解液を用いるので、負極がリチウム系電極であっても、デンドライトの発生が大幅に抑制され、負極の劣化や内部短絡等が防止できてサイクル寿命に優れるリチウム二次電池が得られる。このように、本発明によれば、高起電力、高放電電圧で高エネルギー密度を有するとともに、サイクル特性に優れるリチウム二次電池がえられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



34

【図1】本発明の一実施例を示すリチウム電池の模式図である。

【図2】中空状炭素分子の構造を示す模式図である。

【図3】本発明の一実施例によるリチウム電池の放電特性を示すグラフ図である。

【図4】本発明の一実施例によるリチウム電池のサイクル特性を示すグラフ図である。

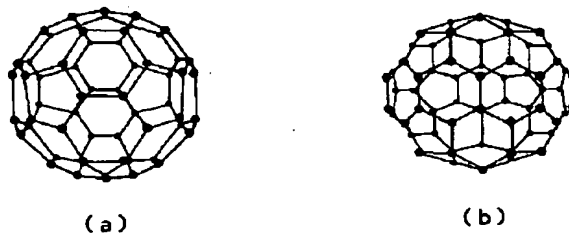
【図5】本発明の一実施例による正極の空隙率と放電容量との関係を示すグラフ図である。

【図6】本発明の他の実施例によるリチウム電池の放電特性を示すグラフ図である。

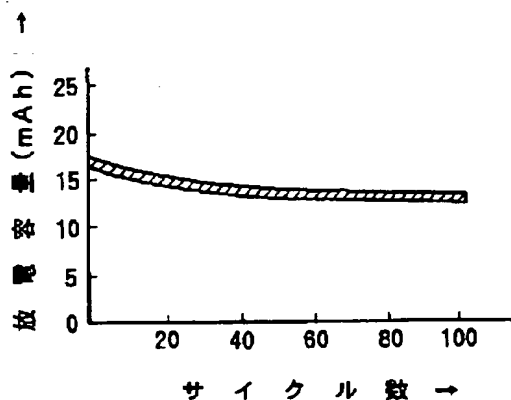
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 5 負極キャップ
- 6 正極缶
- D リチウム電池

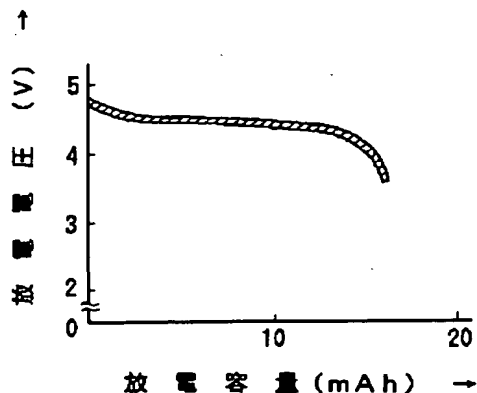
【図2】



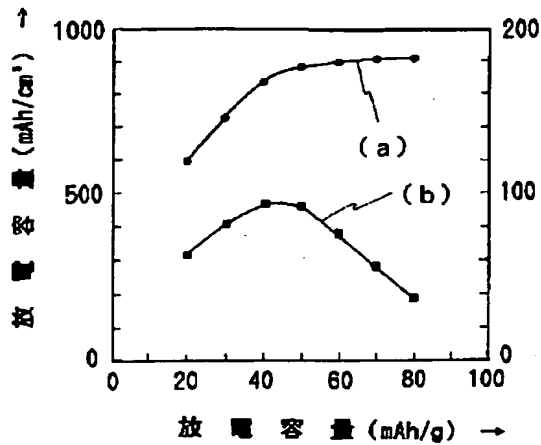
【図4】



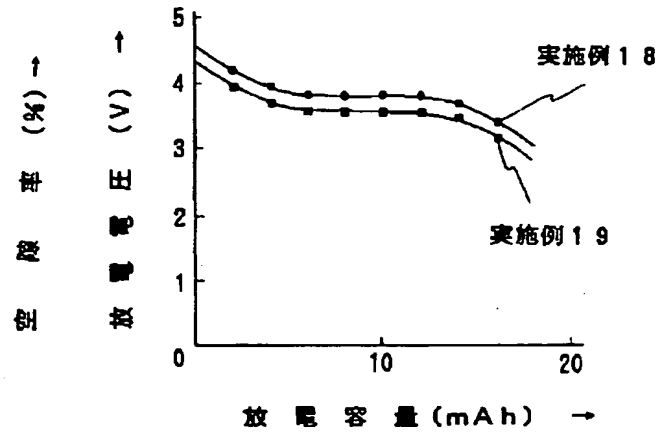
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平4-271943  
 (32)優先日 平4(1992)10月9日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平4-271944  
 (32)優先日 平4(1992)10月9日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平4-271945  
 (32)優先日 平4(1992)10月9日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-271947  
 (32)優先日 平4(1992)10月9日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平5-27646  
 (32)優先日 平5(1993)1月21日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (72)発明者 佐々木 孝蔵  
 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電  
 線工業株式会社内